



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

VLASTNOSTI A IN VITRO DEGRADACE KOVOVÝCH BIODEGRADABILNÍCH MATERIÁLŮ

PROPERTIES AND IN VITRO DEGRADATION OF METALIC BIODEGRADABLE
MATERIALS

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Ivana Ročňáková

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

prof. Ing. Tomáš Podrábský, CSc.

BRNO 2017

ABSTRAKT

Biodegradabilní kovové materiály pro medicínské aplikace si v posledních letech získaly značnou pozornost. Hlavním důvodem je, že nabízí vysoký potenciál pro výrobu dočasných ortopedických implantátů, jako například kostní fixační zařízení. Hořčík je vynikajícím kandidátem pro výrobu biodegradabilních implantátů díky své biokompatibilitě, mechanickým vlastnostem podobným vlastnostem lidské kosti a významností pro biologické funkce v těle. Vysoká rychlost degradace hořčíku a jeho slitin ve fyziologickém prostředí brání jejich klinické aplikaci. Dalším atraktivním materiálem v oblasti biodegradabilních materiálů je zinek, který se řadí mezi nepostradatelné prvky pro lidské tělo. Zinek vykazuje vynikající korozní odolnost, ale horší biokompatibilitu v porovnání s hořčíkem. Z tohoto důvodu se v případě Mg a Zn biomateriálů stává zajímavým tématem tvrdá, hustá/porézní biokompatibilní povrchová úprava odolná vůči korozi. Vzhledem k tomu, že hydroxyapatit vykazuje dobrou snášenlivost s živými organismy a navíc zlepšuje růst kosti, jeví se jako výborný kandidát pro výrobu povlaků na povrchu biodegradabilních materiálů. Tato dizertační práce je zaměřena na porovnání korozního chování čistých neželezných kovů (Mg a Zn) a těchto kovů s hydroxyapatitovým povlakem v roztocích simulujících tělní tekutiny. K produkci hydroxyapatitové vrstvy na povrchu materiálu byla použita modifikovaná technologie atmosférického plazmového nástřiku – nanášení pomocí suspenze. Složení a struktura povlaku a korozní produkty byly zkoumány pomocí světelné mikroskopie, rastrovací elektronové mikroskopie s energiově disperzním mikroanalyzárem a rentgenové difrakce. Koroze Mg a Zn vzorků byla sledována měřením hmotnostního úbytku a rentgenové mikrotomografie. Aplikací povrchové úpravy na bázi HA bylo dosaženo zpomalení korozní rychlosti čistého Mg. Koroze Mg s povlakem HA vykazovala o 27,3 % nižší korozní rychlost v porovnání s korozní rychlostí čistého nepovlakovaného Mg. Korozní degradace nepovlakovaného i povlakovaného Zn probíhala v minimálním rozsahu. Použití HA na povrch neželezných materiálů se zdá být velice slibnou metodou ke zlepšení korozních a biologických vlastností těchto biodegradabilních materiálů.

KLÍČOVÁ SLOVA

Hořčík, zinek, hydroxyapatit, koroze, *in vitro*

ABSTRACT

Biodegradable metallic materials for medical applications have received considerable attention in recent years. The main reason is that they provide high potential for fabrication of temporal orthopedic implants such as bone fixation devices. Magnesium is an excellent candidate for fabrication of biodegradable implants due to its biocompatibility, mechanical properties similar to human bone and relevance for biological body functions. The fast degradation rate of magnesium and its biodegradable alloys in physiological environment limits its clinical application. Another attractive material in the field of biodegradable materials is zinc, which is among the essential elements in human body. Zinc exhibits an excellent corrosion resistance, and inferior biocompatibility compared to with magnesium. Hence, surface modification to form a hard, dense/porous, biocompatible and corrosion resistant modified layer has become an interesting topic in magnesium base biomaterials. Since hydroxyapatite is well tolerated by living organisms and in addition, improves the bone growth, it appears to be excellent candidate for such coatings on surface of biodegradable materials (e.g. Mg, Zn). This thesis is focused on comparison of corrosion behavior of pure non ferrous metals (Mg, Zn) and metals coated with hydroxyapatite, in simulated body fluids. The present approach is the use of modified atmospheric plasma spray technology to produce the hydroxyapatite coatings – suspension spraying. Composition and structure of the coatings and corrosion products were studied by light microscopy, scanning electron microscopy equipped with energy dispersive microanalyzer and X-ray diffraction. Corrosion of Mg and Zn samples was monitored by weight loss and determined by X-ray and micro-tomography. The application of the HA coating resulted in decrease of corrosion rate of pure Mg. The corrosion rate of coated Mg samples was lower by 27,3 % in comparison with the corrosion rate of pure non coated Mg. Corrosion degradation of uncoated and coated Zn samples was minimal. The application of HA on the non ferrous surface appears to be a very promising method to improve corrosion and biological properties of these biodegradable materials.

KEY WORDS

Magnesium, zinc, hydroxyapatite corrosion, *in vitro*

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

ROČŇÁKOVÁ, I., *Vlastnosti a in vitro degradace kovových biodegradabilních materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 117 s. Vedoucí dizertační práce: prof. Ing. Tomáš Podrábský, CSc.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem dizertační práci na téma *Vlastnosti a in vitro degradace kovových biodegradabilních materiálů* vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Dizertační práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího práce a děkana FSI VUT v Brně.

Datum:

.....

Ivana Ročňáková

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala svému školiteli prof. Ing. Tomáši Podrábskému, CSc. za rady a pomoc při vyhotovení této práce.

Ráda bych poděkovala zaměstnancům CEITEC VUT a AVČR za pomoc a rady, nejen při experimentech, ale zejména při sepisování dizertační práce. Děkuji doc. Ing. Ladislavu Čelkovi Ph.D. za cenné připomínky a rady při sepisování dizertační práce. Obzvláště děkuji za pomoc Ing. Michaele Remešové za užitečné rady k dizertační práci i mimo ni.

Děkuji celé mé rodině, zvláště mým rodičům a bratrovi, kteří mi během studia byli velkou oporou a fandili mi za všech okolností.

Velký dík patří zejména mému manželovi Markovi za podporu, trpělivost a hlídání naší malé dcery, když maminka zrovna musela psát a pracovat.

Největší dík ovšem patří mé dceři Emičce za to, že během svého prvního roku života maminku moc nezlobila a dělala a dělá ji jen radost a dodává ji energii do života.

„Neučíme se pro školu, ale pro život.“

Seneca Lucius Annaeus

Obsah

| | |
|--|-----------|
| 1 ÚVOD | 1 |
| 2 TEORETICKÁ ČÁST..... | 2 |
| 2.1 <i>Biodegradabilní kovové materiály</i> | 2 |
| 2.1.1 Charakterizace biodegradabilních kovových materiálů..... | 3 |
| 2.1.2 Klasifikace biodegradabilních kovových materiálů..... | 4 |
| 2.2 <i>Hořčíkové biodegradabilní materiály</i> | 6 |
| 2.2.1 Hořčík | 6 |
| 2.2.2 Hořčíkové biodegradabilní slitiny..... | 7 |
| 2.2.3 Koroze..... | 9 |
| 2.3 <i>Zinkové biodegradabilní materiály</i> | 15 |
| 2.3.1 Koroze zinku a jeho slitin | 15 |
| 2.4 <i>Povrchové vrstvy na bázi hydroxyapatitu</i> | 17 |
| 2.4.1 Metody přípravy hydroxyapatitu | 20 |
| 2.4.2 Metody přípravy povrchových vrstev na bázi hydroxyapatitu | 23 |
| 2.4.3 Vlastnosti hydroxyapatitu ve formě povrchové úpravy..... | 26 |
| 2.5 <i>In vitro metody studia koroze biodegradabilních kovových materiálů</i> .. | 28 |
| 2.5.1 Expoziční metody | 28 |
| 2.5.2 Elektrochemické metody | 30 |
| 3 CÍLE DIZERTAČNÍ PRÁCE | 33 |
| 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST..... | 34 |
| 4.1 <i>Biodegradabilní výchozí kovový materiál</i> | 34 |
| 4.2 <i>Povrchová vrstva na bázi hydroxyapatitu</i> | 35 |
| 4.2.1 Příprava HA prášku a koloidní HA suspenze | 36 |
| 4.2.2 Atmosférický plazmatický nástřik HA povlaků z koloidní suspenze..... | 37 |
| 4.3 <i>Korozní imerzní zkouška</i> | 39 |
| 4.4 <i>Plán experimentu</i> | 42 |
| 4.5 <i>Výsledky experimentů</i> | 43 |
| 4.5.1 Mikrostruktura výchozího stavu základního materiálu..... | 43 |
| 4.5.2 Hydroxyapatit (HA) | 44 |
| 4.5.3 Korozní imerzní prostředí | 46 |
| 4.5.4 Tvorba biokompatibilního hydroxyapatitového povlaku..... | 47 |
| 4.5.5 Koroze biodegradabilních kovových materiálů | 52 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5 | DISKUZE..... | 95 |
| 5.1 | <i>Vliv mikrostruktury na degradaci biodegradabilních materiálů</i> | 95 |
| 5.2 | <i>Suspenze na bázi HA.....</i> | 96 |
| 5.3 | <i>Mechanismus koroze čistého Mg a HA povlakovaného Mg.....</i> | 97 |
| 5.3.1 | Rychlost korozní degradace Mg a Mg s povrchovou úpravou na bázi HA | 100 |
| 5.4 | <i>Mechanismus koroze ultračistého Zn a Zn s povlakem HA</i> | 101 |
| 5.4.1 | Rychlost korozní degradace Zn a Zn s povrchovou úpravou na bázi HA | 103 |
| 6 | ZÁVĚR..... | 104 |
| 7 | SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY..... | 106 |
| 8 | SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK..... | 116 |
| 9 | SEZNAM PUBLIKACÍ AUTORA | 117 |

1 ÚVOD

Biodegradabilní kovové materiály (BKM) jsou definovány jako materiály, které postupně korodují *in vivo* a jejichž korozní produkty nevyvolávají žádné nežádoucí reakce v organismu člověka. Během degradace dochází k indukci hojení postižené tkáně a po splnění funkce aplikovaného implantátu v těle nezůstanou žádná kovová rezidua a není již třeba operace k vyjmutí implantátu. Tím se aplikace BKM stává méně invazivní v porovnání s běžně užívanými inertními biomateriály. Pro výrobu biodegradabilních kovových materiálů je nutné používat takové kovové prvky, které jsou v těle bez problému metabolizovány, a lze na nich prokazatelně změřit rychlost koroze a určit druh korozní degradace. Volba vhodného materiálu pro výrobu implantátu závisí zejména na vhodné biologické snášenlivosti tzv. biokompatibilitě. Mezi kovové prvky, které vykazují dobrou biokompatibilitu se řadí např. Mg, Fe či Zn. [1,2].

Hořčíkové biodegradabilní materiály se vyznačují výbornou biokompatibilitou, protože hořčík je esenciální prvek a přítomnost iontů Mg v lidském těle je pro správnou funkci organismu nezbytná. Hořčík podporuje pevnost a napomáhá ke správnému růstu lidské kosti. Mechanické vlastnosti hořčíkových biodegradabilních materiálů, v porovnání s konvenčními kovovými, polymerními a keramickými materiály, se nejvíce podobají vlastnostem lidské kosti. Jejich aplikace je ovšem do značné míry limitována špatnou korozní odolností. Zpomalení degradace hořčíku v korozním prostředí lze dosáhnout třemi hlavními strategiemi. Jedná se zejména o zvyšování čistoty materiálů, dále navrhování slitinových systémů, přičemž je kladen důraz na používání netoxických legujících prvků. V neposlední řadě pak lze korozi hořčíku ovlivňovat povrchovými úpravami např. na bázi hydroxyapatitu [2,3].

Mezi další možné biodegradabilní kovové materiály lze řadit materiály na bázi zinku. Zinek je pro lidský organismus nepostradatelný prvek, protože se účastní metabolismu cholesterolu, proteinů a ATP (adenosintrifosfát). V porovnání s hořčíkem probíhá korozní rychlost zinku pomaleji, což je způsobeno tím, že zinek je ušlechtlejší kov. Korozní degradace zinkových materiálů pro biomedicínské aplikace je zkoumána pouze v několika studiích, které se zabývají např. korozi zinkových slitin s rozdílným obsahem hořčíku [4, 5].

Ke zvýšení biokompatibility materiálů se používají povrchové úpravy na bázi hydroxyapatitu (HA), který se řadí mezi ortofosforečnanové vápenaté keramiky, a které tvoří anorganickou složku tvrdých tkání obratlovců. Hlavními výhodami klinických aplikací HA ve srovnání s běžně používanými kovovými náhradami jsou: vznik chemické vazby mezi lidskou kostní tkání a HA, biokompatibilita a dobrá osteokonduktivní a osteoinduktivní schopnost. Hydroxyapatit ovlivňuje také korozní degradaci kovového substrátu [6].

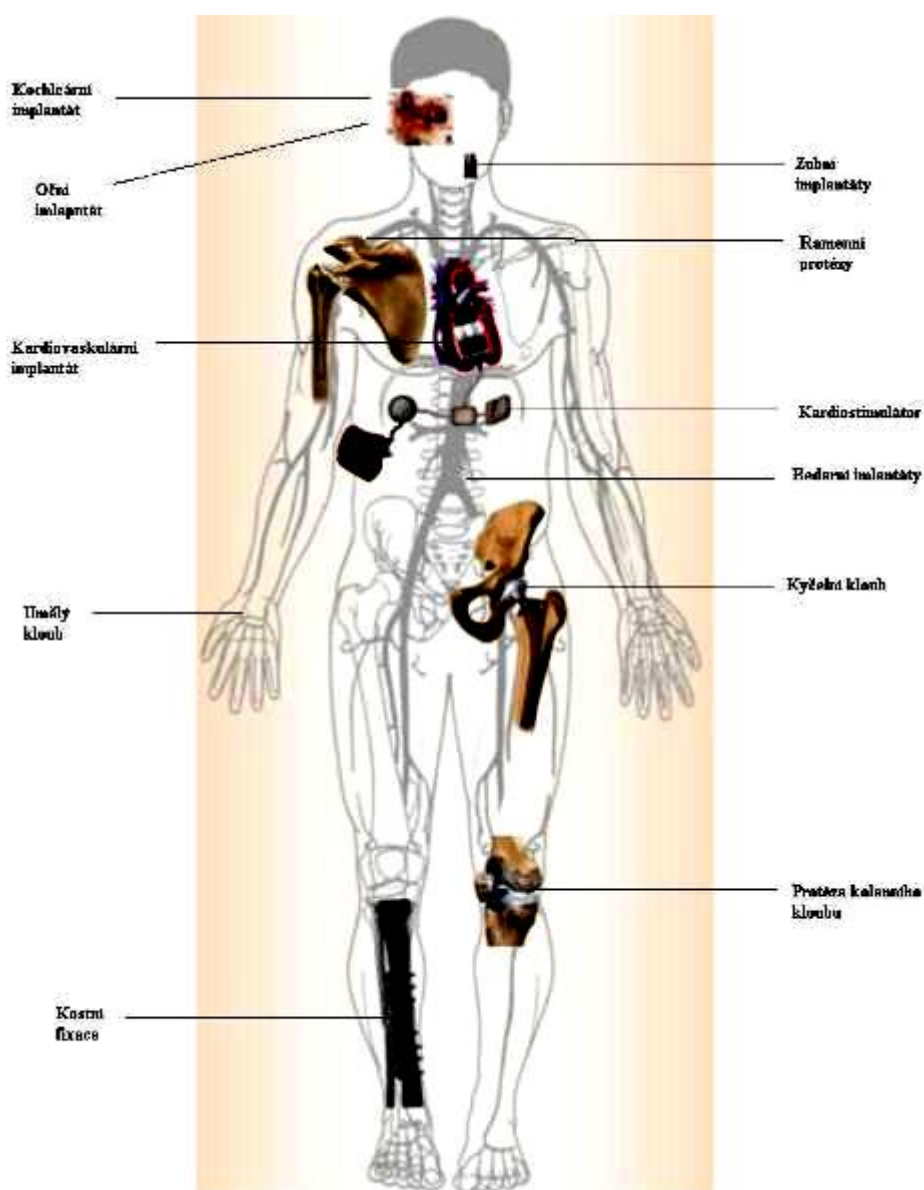
Korozní chování a rychlost korozní degradace BKM ovlivňuje mnoho faktorů např. chemické složení, mikrostruktura, velikost zrna, tepelné zpracování a agresivita korozního prostředí. Pro aplikace v biomedicině je nutné objasnit korozní chování a mechanismus koroze těchto materiálů v prostředí lidského těla. K těmto účelům slouží expoziční testování *in vitro*, které probíhá v tzv. simulovaných tělních tekutinách, které mají podobné chemické složení jako tělní tekutiny [7].

Téma dizertační práce s názvem „Vlastnosti a *in vitro* degradace kovových biodegradabilních materiálů“ je zaměřeno na výzkum korozního mechanismu neželezných biodegradabilních materiálů – Mg a Zn po imerzní zkoušce v SBF roztoku a ve srovnávacím prostředí 0,9 % NaCl. Na těchto dvou materiálech byla pro účely inhibice koroze a zvýšení biokompatibility vytvořena kompaktní neporézní HA vrstva. Následně byl zkoumán vliv tohoto povlaku na korozní mechanismus a rychlost koroze čistých materiálů.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 BIODEGRADABILNÍ KOVOVÉ MATERIÁLY

Biodegradabilní kovové materiály (BKM) jsou definovány jako materiály pro výrobu implantátů, které postupně korodují *in vivo*, a jejich produkty koroze nevyvolávají žádné nežádoucí reakce v organismu hostitele. Následně dochází k úplné degradaci implantátu, během které dochází k indukci hojení postižené tkáně, a v těle nezůstanou žádná rezidua biodegradabilního kovového materiálu. K výrobě BKM je nutné užít kovové prvky, které mohou být v lidském organismu lehce metabolizovány, lze u nich určit druh a rychlost koroze [1, 2]. Přehled možných aplikací implantátů pro lidský organismus je uveden na Obr. 1.



Obr. 1: Přehled konkrétních aplikací biomateriálů v lidském těle [8]

2.1.1 Charakterizace biodegradabilních kovových materiálů

Biodegradabilní kovové materiály (BKM) se řadí do skupiny materiálů, na které jsou kladeny velmi vysoké nároky. Volba vhodného materiálu pro výrobu implantátu závisí zejména na vhodné biologické snášenlivosti tzv. biokompatibilitě. Biokompatibilita je schopnost materiálu, systému nebo zařízení plnit funkci bez klinicky významné odezvy hostitele ve specifické aplikaci [2, 9].

Biomateriál musí být neškodný pro tkáň i celý organismus tzn. nekarcinogenní, netoxický, neradioaktivní, nealergenní a nezpůsobující zánětlivé projevy. Biomateriál musí mít mechanicky a fyzikálně vhodné vlastnosti (dostatečná pevnost, pružnost, aj.). Mezi další požadavky při aplikaci vhodného biomateriálu patří také rentgenový kontrast a finanční dostupnost. Biokompatibilní materiály lze rozdělit podle biologické tolerance (interakce s živou tkání) na následující kategorie: biotoxický, bioinertní, bioaktivní a biodegradabilní (Tab. 1) [9].

Tab. 1: Rozdělení biomateriálů podle jejich interakce s živou tkání lidského organismu [10]

| Typ biomateriálu | Interakce s organismem | Biomateriál |
|------------------------|--|--|
| Biotoxický | patogenické a atrofické změny nebo celkové odmítnutí živou tkání v důsledku např. chemických procesů | slitiny obsahující kadmium, vanad a další toxické prvky, uhlíkové oceli, metylmetakrylát |
| Bioinertní | biologicky neaktivní, koexistence s materiálem bez znatelné změny, hojení bez vzniku vrstvy vazivové vrstvy tkáně různé tloušťky | tantal, titan, hliník a oxidy zirkonia |
| Bioaktivní | biologicky aktivní materiál, tvorba přímých biochemických vazeb s povrchem biomateriálu a volný růst tkáně | hydroxyapatitová keramika, fosforečnan vápenatý a některé druhy bioskel, bioaktivní titan |
| Biodegradabilní | postupná degradace materiálu v lidském organismu | fosforečnan vápenatý, porézní hydroxyapatit, některé druhy bioskla, polyuretan, hořčík a jeho slitiny, zinek a jeho slitiny |

Reakce biomateriálu závisí také na fyziologickém stavu lidského organismu. Systém materiál-živá tkáň je nutné hodnotit komplexně, protože interakce v soustavě probíhá v obou směrech [11, 12]. Biokompatibilní materiály lze dále dělit dle [11]:

- času aplikace
- účelu použití
- terapeutické aplikace

Materiály pro medicínské aplikace se také rozdělují dle výchozího materiálu, ze kterého jsou vyrobeny na:

- přírodní
- polymerní
- keramické a sklokeramické
- kovové
 - koroziivzdorné oceli
 - kobaltové slitiny
 - titan a jeho slitiny
 - biodegradabilní kovové materiály
- kompozitní biomateriály

2.1.2 Klasifikace biodegradabilních kovových materiálů

Biodegradabilní kovové materiály lze z materiálového hlediska dělit na: 1) „čisté kovy“, 2) biodegradabilní kovové slitiny a 3) biodegradabilní kompozitní materiály s kovovou maticí. Do kategorie „čistých kovů“ se řadí materiály na bázi jednoho kovového prvku (např. hořčík, zinek apod.). Mez tolerance nečistot obsažených v biodegradabilních kovových materiálech na bázi „čistého kovu“ je podstatně nižší než u komerčně používaných materiálů. Rychlost korozní degradace je v tomto případě ovlivněna zejména množstvím nečistot, které jsou v tomto materiálu obsaženy. Jedná se např. o stopové množství železa, které má v případě hořčíkových slitin významný vliv na rychlost a průběh koroze [2].

Mezi biodegradabilní kovové slitiny patří biologicky rozložitelné materiály s různou mikrostrukturou a s obsahem jednoho a více legujících prvků. Z důvodu biologické snášenlivosti korozních produktů je nutná kontrola množství a účinku legujících prvků na lidský organismus. Biodegradabilní kovové slitiny a jejich korozní produkty nesmí vykazovat žádné patofyziologické a toxikologické účinky. Do této kategorie materiálů se řadí také biodegradabilní kovová skla a monokrystaly kovu. Konkrétní příklady biodegradabilních kovových slitin jsou např. slitiny na bázi hořčíku železa a zinku [13].

Hořčík a jeho slitiny vykazují vysoký potenciál pro aplikace v regeneraci tvrdých i měkkých tkání pohybového aparátu. Tyto slitiny jsou zkoumány v mnoha studiích pro použití jako biodegradabilní kraniofaciální implantáty jako jsou např. desky a destičky, šrouby různých tvarů a velikostí. Tyto implantáty se používají např. při osteotomii, stabilizaci kostního štěpu, při rekonstrukcích a traumatech pohybového ústrojí. Kraniofaciální kostní implantáty jsou několik desítek let vyráběny z titanu (od roku 1951), nerezové oceli, ze slitiny chrom-kobaltu (od roku 1930) a dalších kovových materiálů. Vedoucí postavení mezi těmito materiály má titan a jeho slitiny, který je preferován díky své schopnosti osteointegrace. Nicméně po aplikaci kraniofaciálních implantátů se u 10 až 12 % pacientů projevují zdravotní problémy např. infekce, alergie a bolesti, v důsledku čehož je nutné implantát z těla odstranit. Z tohoto důvodu se během posledních let dostávají vedle tradičních bioinertních materiálů do popředí biodegradabilní kovové materiály, jež po dosažení potřebného času k rekonvalescenci, podléhají korozi a dochází tak k jejich úplnému odbourání z živého organismu [19].

Železo a jeho slitiny jsou také řazeny mezi biodegradabilní materiály. Koroze čistého železa ve fyziologickém médiu však probíhá velmi pomalu a ani po 12 měsících nebyly pozorovány na implantátu z železa žádné významné změny, což může mít za následek stejné negativní účinky, jako v případě použití bioinertních implantátů. Zvýšení korozní rychlosti železa je možné dosáhnout dvěma způsoby: 1) přidáním méně ušlechtilého legujícího prvku, který je rozpustný v železe, tak aby matrice lépe podléhala korozi, 2) přidavkem ušlechtilejšího kovu legujícího prvku, díky kterému dojde k tvorbě malých jemně rozptýlených intermetalických fází, které působí katodicky vůči železné matici a vyvolávají mikrogalyvanickou korozi [14].

Korozní rychlost čistého železa lze konkrétně zvýšit např. přidavkem manganu. Slitinový systém Fe-Mn s obsahem 35 % manganu, který byl zkoumán Hermawan a kol. [14, 15], vykazuje zvýšenou korozní rychlost, ale v porovnání s hořčíkovými slitinami je tato korozní degradace o řád pomalejší a však nedostačující. Problém v aplikaci železných implantátů spočívá také v kompatibilitě se zobrazovacími systémy (např. magnetická rezonance) [16].

Slitiny železa byly již zkoumány v testech *in vivo* pro výrobu biologicky odbouratelných kardiovaskulárních stentů. Stenty z čistého železa byly implantovány do prasat a nebyly pozorovány žádné lokální ani systémové známky toxicity. Vývoj biodegradabilních slitin na bázi železa se zaměřuje na úpravy mikrostruktury, chemického složení, povrchových úprav, procesních technologií a zvýšení korozní rychlosti těchto materiálů [16, 17].

Zinek a jeho slitiny se řadí mezi další kovové materiály, který byly podrobeny testům biodegradability. Slitina zinku má po odlití relativně jemnou strukturu a je složena z primárního zinku a mezidendritické eutektické směsi. Binární slitina Zn-Mg se dle výsledků studie vyznačuje dobrou mechanickou pevností, srovnatelnou s lidskou kostí [18].

Do třetí kategorie BKM patří biodegradabilní kompozitní materiály s kovovou maticí. Podmínka funkčnosti těchto kompozitů je, že každá část implantátu musí být vyrobena z biologicky odbouratelného netoxického materiálu [2].

2.2 HOŘČÍKOVÉ BIODEGRADABILNÍ MATERIÁLY

2.2.1 Hořčík

Mechanické vlastnosti hořčíkových materiálů se v porovnání s tradičními kovovými materiály, keramikou a biodegradabilními polymery nejvíce podobají lidské kosti (Tab. 2). Hořčíkové ionty se přirozeně vyskytují v lidském těle a jejich přítomnost je nezbytná při metabolických reakcích [2].

Biodegradabilním kovovým materiálům na bázi hořčíku je řadu let věnována velká pozornost. Hořčík je jedním z nejrozšířenějších prvků v zemské kůře a poprvé ho vyrobil sir Humphrey Davy v roce 1808. Hořčík je lehký kov, jeho specifická hmotnost se rovná 1738 kg.m^{-3} , což je přibližně hodnota specifické hmotnosti kosti ($1\,800 - 2\,100 \text{ kg.m}^{-3}$) [20, 21].

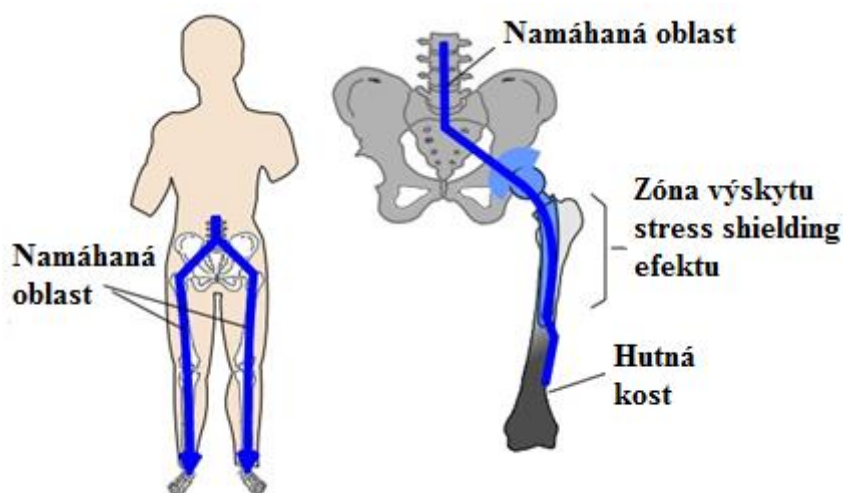
Hořčík se řadí mezi esenciální prvky lidského těla a podporuje zvýšení pevnosti a napomáhá správnému růstu kosti. V lidském těle se nachází přibližně 35 g hořčíku na 70 kg tělesné hmotnosti. Doporučená denní dávka hořčíku pro člověka je v rozmezí 300 - 400 mg. Nadbytek hořčíku je snadno vylučován ledvinami. Hořčíkové biodegradabilní materiály se proto staly díky svým vlastnostem a dobré biokompatibilitě slibným kandidátem pro výrobu ortopedických implantátů. Další nespornou výhodou hořčíku představuje schopnost úplné biologické rozložitelnosti [3].

Z chemického hlediska je hořčík dvojmocný, nepolymorfní alkalický kov bílé barvy s atomovým číslem 12. Molární hmotnost hořčíku je $24,305 \text{ g.mol}^{-1}$ a jeho krystalová mřížka tvoří hexagonální struktura v těsném uspořádání. Teplota tání čistého hořčíku je $650 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a teplota varu $1090 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Hodnota standardního elektrodového potenciálu je velmi záporná a rovná se hodnotě $-2,372 \text{ SHE}$. Jedná se tak o lehký konstrukční kovový materiál, který je špatně tvárněný za studena a má výbornou schopnost tlumení mechanických kmitů [21, 22].

Tab. 2: Mechanické a fyzikální vlastnosti materiálu v porovnání s lidskou kostí [22]

| Materiál pro výrobu implantátu | Lomová houževnatost | Youngův modul pružnosti | Mez kluzu | Hustota |
|--------------------------------|----------------------|-------------------------|---------------|--------------------|
| | MPa.m ^{1/2} | GPa | MPa | g.cm ⁻³ |
| Lidská kost | 3-6 | 3-20 | 130-180 | 1,8-2,1 |
| Hořčík | 15-40 | 41-45 | 65-100 | 1,74-2,0 |
| Ti slitiny | 55-115 | 110-117 | 758-1117 | 4,4-4,5 |
| Co-Cr slitiny | - | 230 | 450-1000 | 8,3-9,2 |
| Nerezová ocel | 50-200 | 189-205 | 170-310 | 7,9-8,1 |

Modul pružnosti lidské kortikální kosti je v řádu 3-20 GPa, v případě nerezové oceli, titanových slitin a chrom-kobaltových slitin je hodnota modulu pružnosti daleko vyšší (Tab. 2). Velká rozdílnost v hodnotě modulu pružnosti kosti a implantátu může vést k tzv. stress shieldingu, což představuje jeden z hlavních problémů při implantaci permanentních implantátů např. kyčelního kloubu (Obr. 2) a často vede až k opětovné operaci. Tento jev vzniká v důsledku nerovnoměrného zatížení kosti a implantátu, což má za následek úbytek kostní hmoty, uvolnění implantátu a nakonec může vést až k vyjmutí implantátu z těla a opětovné operaci. Z tohoto důvodu je žádoucí, aby rozdíl modulu pružnosti implantátu a lidské kosti nebyl příliš vysoký. Hořčík a jeho slitiny mají hodnotu modulu pružnosti přibližně 45 GPa, a díky této hodnotě je podstatně sníženo riziko výskytu tzv. stress shielding efektu, který souvisí se ztrátou hustoty kosti [23, 24].



Obr. 2: Stress shielding efekt [24]

Použití hořčíku pro výrobu biodegradabilních implantátů je značně omezeno z důvodu jeho rychlé korozní degradace v prostředí obsahující chloridové ionty, které jsou obsaženy v tělních tekutinách a v krevní plazmě. Navíc je koroze hořčíku doprovázena produkcí velkého množství vodíku. Tyto doprovodné chemické reakce mohou způsobovat značné komplikace v pooperační rekonvalescenci a může dojít až k nekróze tkáně v okolí implantátu. Korozní degradace hořčíkových materiálů by měla v optimálním případě odpovídat rychlosti růstu nové kostní tkáně. V případě šroubní fixace fraktur kostí je v drtivé většině případů nutná minimální zaručená funkčnost implantátu v okolí 12 až 16 týdnů [26].

2.2.2 Hořčíkové biodegradabilní slitiny

Slitiny na bázi hořčíku se řadí mezi perspektivní materiály pro výrobu biodegradabilních implantátů a to zejména v protetice např. pro fixaci komplikovaných zlomenin kostí a na výrobu biodegradabilních kardiovaskulárních stentů [27].

K výrobě biodegradabilních implantátů, lze brát v úvahu celou řadu slitinových systémů na bázi hořčíku (Tab. 3), které zlepšují vlastnosti čistého hořčíku. Podmínkou pro aplikace hořčíkové slitiny v biomedicině je biokompatibilita, která úzce souvisí s použitými legujícími prvky. V mnoha publikovaných studiích byly zkoumány hořčíkové slitiny legované hliníkem (AZ31 [28, 29], AZ91 [30, 31]), který zlepšuje mechanické i korozní vlastnosti hořčíku.

Tab. 3: Hořčíkové slitiny pro výrobu lékařských biodegradovatelných implantátů

| Slitinový systém | Označení dle ASTM | Příklady slitin |
|------------------|-------------------|--------------------------------|
| Mg-Al-Zn | AZ | MgAl3Zn1 [31] MgAl9Zn1 [32] |
| Mg-Al-Mn | AM | MgAl5Mn0,5 [33] |
| Mg-Zn-RE | ZE | MgZn4RE1 [34] |
| Mg-Y-RE | WE | MgY4RE3 [35] |
| Mg-Li-Al-RE | LAE | MgLi4Al4RE2 [36] |
| Mg-Ca | - | MgCa1 [37] |
| Mg-Zn-Ca | - | Mg-Zn-Ca [38] |

V roce 2005 Witte a kol. provedl výzkum *in vivo* na čtyřech hořčíkových slitinách. Pro studium vlastností těchto slitin byly použity jako modelové organismy morčata. Zkoumány byly hořčíkové slitiny AZ31, AZ91, WE43 a LAE442, u kterých byl prokázán růst a kumulace fosforečnanu vápenatého na korozní vrstvě [39]. Zkoumány byly dvě slitiny obsahující hliník (např. AZ31, AZ91), který patří mezi nejvýznamnější prvky snižující korozní rychlost hořčíku. Hliník je řazen mezi potencionálně neurotoxické prvky a má také akumulární schopnost. Hliník se hromadí např. v ledvinách, játrech, kostech a je spojován s neurologickými poruchami např. Parkinsonovou či Alzheimerovou chorobou. Karcinogenita, mutagenita ani teratogenita nebyla u hliníku prokázána. Využití hliníku jako legujícího prvku v případě biodegradabilních kovových materiálů je stále diskutované téma [11, 40].

Systém na bázi hořčíku a prvků vzácných zemin vykazují rovněž zlepšení mechanických a korozních vlastností, ale z hlediska toxicity byla v případě ceru, praseodymu a yttria zjištěna těžká hepatotoxicita. Z hlediska bezpečnosti jsou proto v současnosti vyvíjeny hořčíkové slitinové systémy, které používají legující prvky, jež nejsou pro lidský organismus toxické, a zároveň dochází ke zlepšení vlastností čistého hořčíku. Jedná se zejména o slitinové systémy: Mg-Ca, Mg-Zn, Mg-Si a Mg-Re. Diskutován je také nový design, struktura, povrchové úpravy a jiné varianty ke zlepšení mechanických a korozních vlastností hořčíkových slitin [11].

Pro výrobu hořčíkových slitin lze použít téměř všechny konvenční metody gravitačního a tlakového lití (do pískových forem, do skořepin, nebo do trvalých forem). Dále je využívána tzv. metoda squeeze casting, při které roztavený kov tuhne v kovové formě za vysokého tlaku, díky kterému dojde ke snížení pórovitosti odlitku, a tento materiál tak má lepší mechanické

vlastnosti, jemnější a homogennější strukturu. Pro výrobu hořčíkových slitin se dále používají metody tváření (válcování, protlačování, kování), které jsou prováděny za vyšších teplot (nad 350 °C), protože hořčík a jeho slitiny mají sníženou tvárnost za studena. Pro získání odpovídajících mechanických vlastností tvářením jsou u hořčíkových biodegradabilních slitin používány např. metody intenzivní plastické deformace. Mezi tyto metody se řadí tzv. equal channel angular pressing (ECAP), který umožňuje připravit objemové ultrajemnozrné materiály. Velikost zrna závisí pak na počtu průchodů a podmínkách procesu ECAP a může být redukována až na jednotky μm . Se snížením velikosti zrna vzrostou pevnostní charakteristiky slitin. Výběr aplikované technologie záleží na požadovaném tvaru, použití a mechanických vlastnostech součástek [21, 41].

2.2.3 Koroze

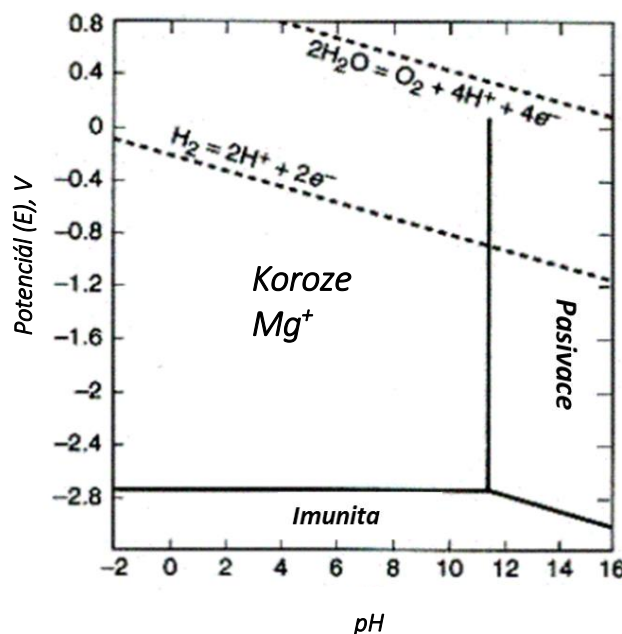
Koroze je samovolná vzájemná interakce kovu s okolním prostředím, kdy oxidace a redukce probíhají současně. Korozní degradace materiálů lze rozdělit na dva základní druhy: chemickou a elektrochemickou korozi. Chemická koroze materiálů probíhá v nevodivém prostředí, v plynech a neelektrolytech na elektricky nevodivých materiálech. V případě elektrochemické koroze probíhají dvě dílčí reakce, a to anodická (oxidace kovu) a katodická (redukce oxidující složky v roztoku) [21, 42].

Elektrochemická koroze probíhá v elektricky vodivém prostředí (např. voda, solný roztok), ve kterém se stává kov elektrodou, a je charakterizována elektrochemickým potenciálem. S rostoucí zápornou hodnotou potenciálu se zvyšuje termodynamická nestabilita kovu, a takový kov se může posléze vyznačovat špatnou korozní odolností. Kovy s kladnou hodnotou potenciálu jsou termodynamicky stabilní a mají dobrou odolnost vůči korozi [43, 44].

V určitém případě může dojít k tvorbě tzv. pasivační vrstvy, která má ochranný charakter a právě naopak zpomaluje korozi. Podmínky, za kterých dochází ke tvorbě této vrstvy lze určit z Pourbaix diagramů. Pasivační vrstva pak působí jako velmi účinná bariéra proti korozní degradaci a podstatně snižuje nebezpečí výskytu koroze [42].

2.2.3.1 Koroze hořčíku a jeho slitin

Hořčík a jeho slitiny korodují v širokém rozsahu pH i potenciálu (Obr. 3). V případě, že je hodnota pH vyšší než 11,5 je pasivační vrstva hořčíku tvořena hydroxidem hořečnatým [45].

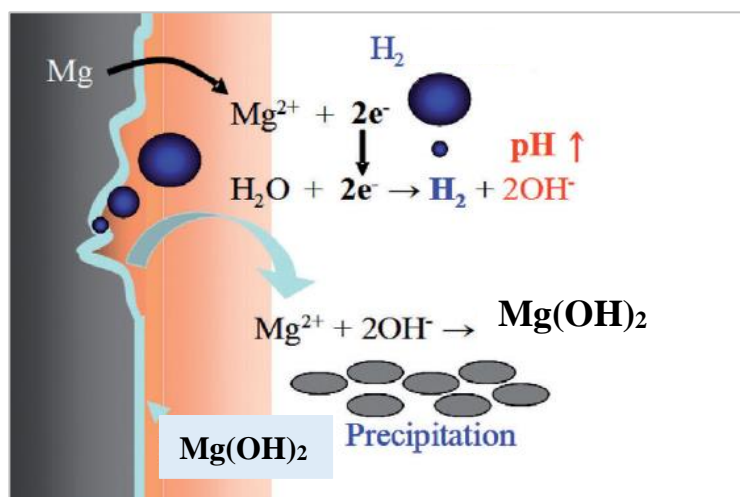


Obr. 3: Pourbaixův diagram pro hořčík (H_2O , 25°C) [25]

Korozní chování materiálů na bázi hořčíku je ovlivněno chemickým složením, velikostí zrna, mikrostrukturou a tepelným zpracováním. Je nutno vzít v úvahu také prostředí, jež má výrazný vliv na korozní chování hořčíkových biodegradabilních materiálů. Korozní rychlost hořčíku a jeho slitin je zásadní limitující faktor, který prozatím brání v uvedení těchto materiálů do medicínské praxe. K rozkladu hořčíku a jeho slitin dochází v rozmezí 1-2 měsíců, doba potřebná ke splnění funkce implantátu se pohybuje v rozmezí 3-6 měsíců dle dané aplikace [4, 46].

2.2.3.2 Mechanismus koroze biodegradabilních hořčíkových materiálů

V procesu koroze (Rov. 1 - Rov. 4) je kovový hořčík převeden na stabilní iont Mg^{2+} ve dvou elektrochemických krocích (Obr. 6) zahrnujících vznik meziproduktu Mg^+ , který je chemicky aktivní a je následně elektrochemicky převeden na stabilní iont Mg^{2+} . Tato anodická reakce je současně vyrovnávána katodickou reakcí, při níž vzniká vodík a hydroxylové skupiny. Následně dochází ke zvýšení pH a vzniku pasivační vrstvy hydroxidu hořečnatého, který má nízkou rozpustnost ve vodě. Důležitými reakčními produkty z pohledu biologické aplikace jsou: vodík (H_2), hydroxylová skupina (OH^-) a hydroxid hořečnatý ($Mg(OH)_2$). Při korozi 1 mg hořčíku je vyprodukováno 1 ml vodíku. Problém představuje i zvyšující se pH v okolí materiálu. Změnu pH způsobují hydroxylové skupiny (OH^-) [47-52].

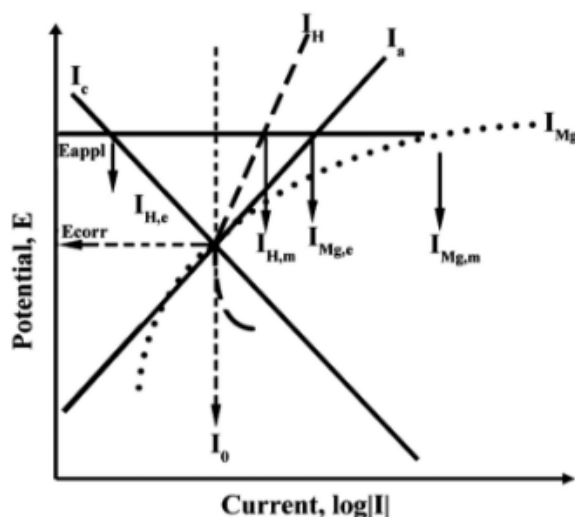


Obr. 4: Princip elektrochemická koroze hořčíku (Precipitation – vysrážení) [53]

Při studiích koroze hořčíku a jeho slitin např. ve vodném prostředí, je třeba brát v úvahu tři důležité faktory: galvanická koroze mezi hořčíkem a dalšími kovy, mikrog galvanická korozní reakce hořčíku se sekundární fází nebo zrný nečistot a v neposlední řadě se zde vyskytuje tzv. „negative difference effect“ (NDE), což je jev, kdy rychlost vývoje vodíku roste společně s anodickou polarizací hořčíku. Tento děj je pro korozi hořčíku typický a hraje zde důležitou roli [54]. Pro většinu kovů je charakteristické, že v průběhu anodické polarizace dochází k poklesu vývoje vodíku. V případě hořčíkových slitin toto pravidlo neplatí, bylo zjištěno, že s rostoucím potenciálem dochází také ke zvýšení korozní rychlosti a vývoje vodíku [53, 54].

V případě NDE je experimentálně stanovený hmotnostní úbytek materiálu vyšší než vypočítaný dle Faradayova zákona, což je pro tento jev charakteristické. Na Obr. 5 je zobrazen nepřerušovanými čarami normální průběh anodické reakce, která je znázorněna křivkou I_a a katodické reakci odpovídá křivka I_c . Rychlost obou reakcí se rovná a je vyjádřena hodnotou I_0 na korozním potenciálu E_{corr} [55].

V případě, že dojde ke změně potenciálu na kladnější hodnotu E_{appl} , rychlost anodické a katodické reakce by měla narůstat podél příslušných křivek (I_a a I_c) a měla by odpovídat při potenciálu E_{appl} hodnotám rychlosti rozpouštění kovu $I_{\text{Mg,e}}$ a vývoje vodíku $I_{\text{H,e}}$. Experimentálními hodnotami, které jsou vyjádřeny přerušovanými čarami, bylo dokázáno, že s rostoucím potenciálem dochází ke zvýšení rychlosti vývoje vodíku, kterému odpovídá křivka I_H . Pro hodnotu potenciálu E_{appl} je rychlost reakce dána $I_{\text{H,m}}$ místo předpokládané hodnoty $I_{\text{H,e}}$. Změna rychlosti degradace kovu I_{Mg} je vyjádřena tučnou přerušovanou čarou, která při hodnotě potenciálu E_{appl} udává hodnotu rychlosti rozpouštění kovu $I_{\text{Mg,m}}$, jež je vyšší než předpokládána hodnota $I_{\text{Mg,e}}$ [55, 56].

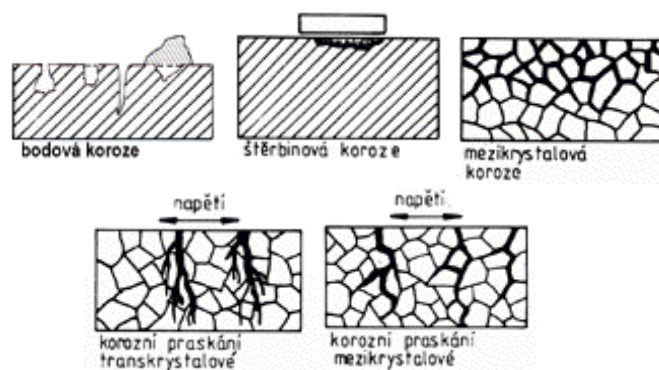


Obr. 5: Grafické znázornění „negative difference effect“; (Potential, E – potenciál; Current, $\log[I]$ – proud) [51]

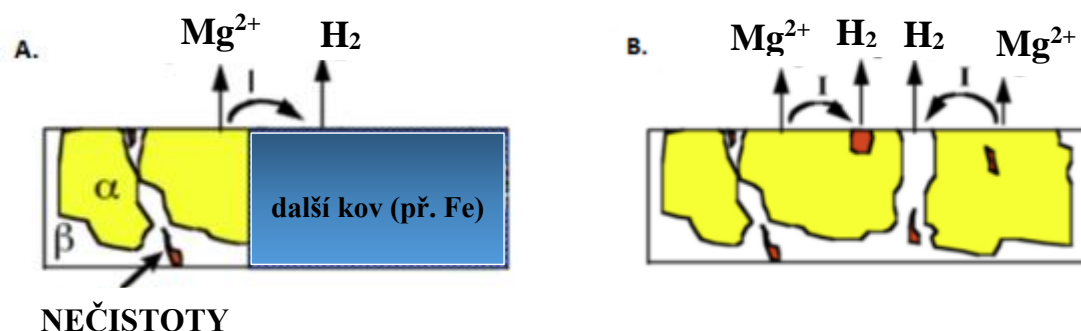
2.2.3.3 Druhy korozního napadení biodegradabilních hořčíkových materiálů

Hořčík a jeho slitiny podléhají rovnoměrné korozi a v určitých případech dochází ke vzniku nerovnoměrné lokální koroze (Obr. 6): důlková koroze, štěrbinová koroze, mezikrystalová koroze aj. [51].

Galvanická koroze u hořčíkových materiálů je způsobena zejména výskytem nečistot (Fe, Cu a Ni) [48]. Konstrukce a tvar implantátu mají na galvanickou korozi také velký vliv. Hořčík při vzniku galvanického článku s jiným kovem (např. Fe) vystupuje jako anoda a je galvanicky rozpouštěn. Mezi kovy je elektrolyt, který zprostředkovává přímý elektrický kontakt, přičemž anoda (hořčík) koroduje a uvolňuje elektrony, které skrze elektrolyt přecházejí na katodu a tvoří zde její ochrannou vrstvu. Existují dva typy galvanické koroze (Obr. 7): makrogalvanická koroze (mezi dvěma kovy) a mikrogalvanická (mezi jednotlivými fázemi kovu) [52].



Obr. 6: Druhy lokální koroze [57]



Obr. 7: (a) Průběh makrogalvanické koroze, (b) Průběh mikrogalvanické koroze

Bodová a štěrbinová koroze hořčkových materiálů je obvykle spojena s hroucením pasivační vrstvy. Bodová korozní degradace je forma lokální koroze, která se často vyskytuje při interakci s agresivním korozním prostředím obsahující chloridové ionty (např. tělní tekutiny). Největší nebezpečí bodové koroze spočívá v její identifikaci, která je problematická z důvodu přítomnosti korozních produktů, které jednotlivé otvory zakrývají a ty se následně šíří směrem do materiálu. Během bodové koroze jsou uvolňovány elektrony, které dále oslabují a narušují oxidační vrstvu hořčíku a jeho slitin. Bodová koroze je doprovázena vznikem prasklin a trhlin a v poměrně krátkém časovém úseku dochází k velkému poškození materiálu, které nakonec vede k celkovému selhání a zhroucení materiálu i za běžných podmínek zatěžování [51].

Štěrbínová koroze se může vyskytovat mezi dvěma kovovými komponenty kovové součástky např. destička a šroub. V případě, že na sebe tyto dva komponenty nedoléhají, vzniká mezi nimi štěrbin, kde dochází k zadržování a hromadění agresivního média (např. chloridů) [58].

Dalším druhem koroze hořčkových materiálů je mezikrystalová koroze, která je způsobena vylučováním sekundární fáze na hranicích zrn. K mezikrystalové korozi dochází přednostně u slitin a materiálů obsahujících intermetalické fáze, jež způsobují mikrogalvanickou korozi. Stupeň korozního napadení pak závisí na elektrochemických vlastnostech této fáze, kdy v konečném důsledku dochází ke koroznímu praskání na hranicích zrn hořčkového materiálu. Koroznímu praskání obvykle předchází tvorba korozního důlku, kterým se následně šíří trhlina [59, 60].

Ke zpomalení korozní degradace hořčíku jsou zkoumány tři základní strategie: 1) zvýšení čistoty hořčíku, 2) legování hořčíku s vybranými prvky, které splňují podmínky biokompatibility a nároky na mechanické vlastnosti 3) modifikace povrchových úprav hořčíku a jeho slitin. Korozní odolnost čistého hořčíku úzce souvisí s množstvím nečistot, které se mohou v jeho struktuře vyskytovat a pokud je tolerance nečistot přesažena, dochází k výraznému urychlení koroze. Mezi nejvýznamnější nečistoty se v případě hořčíku řadí: železo, měď a nikl (Tab. 4). Množství nečistot je ovlivněno způsobem výroby hořčíku, který se řadí mezi prvky s vysokou chemickou reaktivitou [2].

Tab. 4: Toleranční limity nejvýznamnějších nečistot hořčíku [48]

| Prvek | Toleranční limit [ppm] |
|-------|------------------------|
| Fe | 50 |
| Cu | 500 |
| Ni | 50 |

Výzkum prof. Songa byl zaměřen na korozi ultračistého hořčíku s obsahem 0,0045 hm.% Fe, <0,002% hm.% Cu a <0,002 hm.% Ni. Korozní rychlost ultračistého hořčíku v Hankově roztoku byla 1000krát nižší v porovnání s konvenčním hořčíkem s obsahem nečistot: 0,02% hm.% Fe, <0,002 hm.% Cu, a <0,002% hm. Ni) [48].

Zvýšení korozní odolnosti čistého hořčíku lze také dosáhnout např. zjemněním zrna kováním nebo válcováním. Další možnost je tepelné zpracování čistého hořčíku, které přináší rozporuplné výsledky v závislosti na rozdílných teplotách a dobách výdrže na teplotě [49, 50].

2.2.3.4 Koroze hořčíkových biodegradabilních materiálů v biologickém prostředí

V lidském těle jsou hořčíkové slitiny vystaveny kapalnému prostředí, ve kterém postupně podléhají korozi, a jsou nahrazovány novou dorůstající tkání. Tělní tekutiny, které ovlivňují korozi a použití hořčíkových biodegradabilních slitin v medicíně, obsahují anorganické sloučeniny (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Cl^- , HPO_4^{2-} a SO_4^{2-}), organické sloučeniny (bílkoviny, aminokyseliny a glukosa), buňky a mají pH blízké neutrální hodnotě [61].

Korozní degradaci nejvíce ovlivňují chloridové ionty. Koncentrace Cl^- v krevní plazmě se pohybuje okolo hodnoty 100 mmol.l^{-1} . Tyto ionty poškozují pasivační vrstvu, tvořenou Mg(OH)_2 a usnadňují rozpouštění hořčíku. Naopak ionty HPO_4^{2-} , které mají v krevní plazmě daleko menší zastoupení oproti chloridovým, korozi zpomalují. Při korozní degradaci hořčíku se okolní prostředí alkalizuje a díky obsahu hydrogenfosforečnanů se vytváří vrstva tuhých nerozpustných fosforečnanů na povrchu materiálu [62].

Koroze implantátů vyrobených z hořčíku je doprovázena uvolňováním vodíku a alkalizací okolního prostředí. Do určité míry je plyný vodík absorbován tělní tekutinou. V případě, že vodík vzniká příliš rychle, vytváří se na rozhraní mezi implantátem a okolím kosti vodíkové kapsy. Tyto kapsy oddělují implantáty od tkáně a mají negativní vliv na hojení. Také příliš rychlá alkalizace prostředí kolem implantátu škodlivě ovlivňuje proces hojení a obnovení nové kostní tkáně [63].

Korozní degradace hořčíkových implantátů musí probíhat určitou rychlostí, jež nesmí být příliš vysoká ale ani nízká. Vysoká rychlost by způsobovala špatné hojení a implantát by se rozložil dříve, než by splnil svou funkci. Rychlost koroze nesmí být příliš nízká, protože by implantát bránil růstu nové tkáně. Optimální rychlost korozní degradace implantátu by měla odpovídat rychlosti růstu nové tkáně např. pro šroubní fixaci zlomenin je požadována minimální doba funkčnosti 12 až 16 týdnů [26, 54].

2.3 ZINKOVÉ BIODEGRADABILNÍ MATERIÁLY

Zinek je dvojmocný kov modro-bílé barvy, který patří do skupiny přechodných kovů. Hodnota jeho atomového čísla je 30 a relativní atomová hmotnost je 65,409. Specifická hmotnost zinku je 7135 kg.m^{-3} . Krystalová mřížka zinku tvoří hexagonální strukturu v těsném uspořádání. Teplota tání čistého zinku je $419,58 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a teplota varu $907 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Hodnota standardního elektrodového potenciálu zinku se rovná $-0,762 \text{ SHE}$. Za normální teploty má zinek relativně špatné plastické vlastnosti. Součástky ze zinku lze snadno vyrobit v nejvyšší možné čistotě materiálu. Mezi důležité mechanické vlastnosti z hlediska biomedicínských aplikací patří Youngův modul pružnosti, který v případě zinku nabývá hodnoty $108,4 \text{ GPa}$. Rychlost korozní degradace zinku a jeho slitin je výrazně nižší v porovnání s hořčíkovými materiály. Další výhodou biodegradabilních materiálů na bázi zinku je nižší bod tání, nižší chemická aktivita a lepší obrobiteľnosť v porovnání s hořčíkem [64].

Zinek je pro člověka nepostradatelný prvek, protože se vyskytuje přibližně v 200 enzymech v lidském těle (např. dehydrogenaza), které se účastní metabolismu cholesterolu, proteinů a ATP (adenosintrifosfát), syntézy nukleových kyselin a transportu CO_2 . V krvi je obsaženo přibližně $6 - 7 \text{ mg.l}^{-1} \text{ Zn}$. Další důležitou vlastností zinku jsou silné antiaterogenní účinky, díky kterým se zinek řadí mezi velice slibné materiály pro výrobu biologicky odbouratelných stentů. Doporučená denní dávka zinku se pohybuje od 10 mg/den u dospělého člověka a od 2 mg/den pro kojence. Tolerovatelný limit pro zinek je 40 mg/den pro dospělého člověka. Zinek se nekumuluje v těle, protože hladina zinku v těle je homeostaticky regulována [11, 40, 65].

Studována byla např. binární slitiny Zn-Mg, kde byly měřeny jejich mechanické vlastnosti a korozní rychlost v závislosti na obsahu hořčíku v rozsahu $0,5 - 3 \text{ hm.}\%$ ve slitině. Korozní rychlost čistého zinku a jeho binárních slitin Zn-Mg byla v porovnání s čistým hořčíkem podstatně nižší. Během korozní degradace Zn-Mg a Zn nedošlo k překročení denního povoleného limitu zinku pro lidský organismus [18].

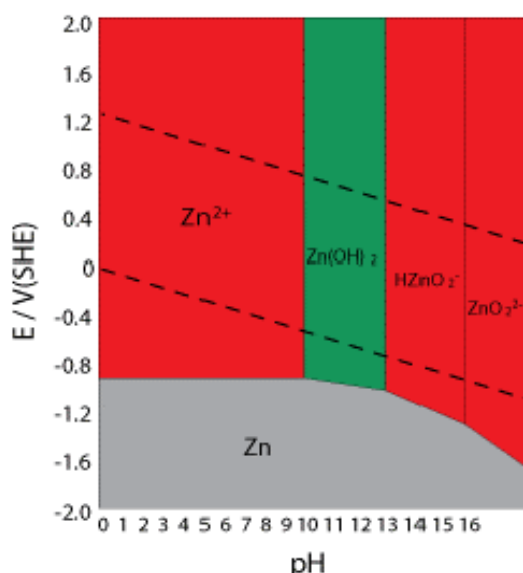
Dále byl prováděn výzkum na binární slitině Zn-Mg, tentokrát s obsahem hořčíku od $0,9 - 8,3 \text{ hm.}\%$. Studie byla zaměřena na podeutektické slitiny, které obsahovaly ve struktuře fázi $\alpha\text{-Zn}$ a eutektickou směs $\alpha\text{-Zn} + \text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$. Tyto fáze mají v porovnání s čistým zinkem výrazně vyšší tvrdost, která s rostoucím obsahem hořčíku roste. Tvrdost u binární slitiny Zn-8,3Mg (hm.%) činila 226 HV5 a v případě čistého zinku se tvrdost rovnala 37 HV5 [66].

2.3.1 Koroze zinku a jeho slitin

Zinek se vyznačuje velice dobrou korozní odolností v atmosféře i ve vodném prostředí. Díky těmto vlastnostem je zinek často využíván v povrchovém inženýrství k tvorbě korozně odolných zinkových povlaků. Zinek se řadí mezi méně ušlechtilé kovy. Korozně odolné povlaky jsou anodického typu. I přesto, že zinek nepatří mezi elektrochemicky ušlechtilé kovy, vykazuje v korozním prostředí vyšší korozní odolnost v porovnání s některými ušlechtilými uhlíkovými ocelmi. Tento jev je zejména způsoben odlišným mechanismem koroze v atmosférickém a jiném prostředí, kdy se na povrchu zinku vytváří ochranný film, který je tvořen nerozpustnými nebo velmi omezeně rozpustnými korozními produkty, které vykazují ochranný charakter a jsou převážně tvořeny stabilními oxidy a méně stabilními hydroxidy [67].

Korozní degradace zinku probíhá většinou rovnoměrně po celém povrchu. Mechanismus koroze zinku úzce souvisí s hodnotou pH a charakterem prostředí, ve kterém koroze probíhá.

V rozmezí hodnot pH 6 až 12,5 se nachází oblast stability zinku, mimo toto rozmezí dochází k výraznému zvýšení rychlosti koroze (Obr. 8) [57, 68, 69]. Mechanismus koroze zinku probíhá dle dvou dílčích reakcí: oxidační a redukční. Během anodické (oxidační) reakce dochází k přechodu kovového zinku na zinečnaté ionty. Uvolněné elektrony jsou spotřebovávány při depolarizační (katodické) redukci. Běžnou katodickou reakcí je redukce kyslíku nebo vodíku [70].



Obr. 8: Pourbaixův diagram pro zinek (H_2O)

Zinek je používán v atmosférických prostředích, ve vodě a v některých případech i v solných roztocích. Při atmosférické korozi zinku dochází k produkci korozních produktů, které mají ochrannou funkci. V některých případech je rychlost atmosférické koroze zinku ovlivněna kondenzací kapek vody na povrchu materiálu, kde dochází k působení rozpuštěného kyslíku v kapičkách vody. V okolí kapky různě cirkuluje vzduch, což má za následek tvorbu tzv. bílé rzi, kterou bývají nejčastěji napadeny nové pozinkované materiály, na kterých ještě nedošlo k tvorbě ochranné vrstvy nerozpustných korozních produktů [67].

Koroze zinku ve vodném prostředí probíhá na rozhraní anodických a katodických míst, na kterých se postupně vytváří souvislá pasivační vrstvička, která je zejména tvořena hydroxidem zinečnatým, který nevykazuje, tak silný ochranný charakter jako v případě oxidu zinečnatého. Agresivitu vodného korozního prostředí určuje zejména obsah kyslíku, oxidu uhličitého a různých solí. V případě nerovnoměrného obsahu kyslíku může dojít ke vzniku bodové koroze. Působením oxidu uhličitého dochází k narušování ochranné vrstvy a ve vodách s vyšším obsahem solí vznikají kompaktní a špatně rozpustné uhličitany. V jiných korozních prostředích jsou korozní vlastnosti zinku úzce spjaty s chemickým složením, výskytem iontů a pH prostředí. [57, 69, 70].

Korozní rychlost zinku je v porovnání s korozní degradací hořčíku podstatně pomalejší. Rozdíl v rychlosti koroze zinku a hořčíku je zejména způsobena tím, že zinek je ušlechtlejší kov a hodnota jeho standardního potenciálu je -0,762 SHE. V případě hořčíku se jedná o hodnotu potenciálu - 2,372 SHE [71].

Korozi zinku v biologickém prostředí *in vivo* ve své studii popsal P.K. Bowen a kol., který zkoumal zinek pro použití v oblasti kardiologie pro výrobu biodegradabilního

kardiovaskulárního stentu. Experiment byl proveden v časovém rozmezí 1,5; 3; 4,5 a 6 měsíců. Vzorky byly aplikovány do břišní aorty krysy. Dle výsledků probíhala koroze zinku v případě 1,5 a 3 měsíců rovnoměrně, po uplynutí 4 a 6 měsíců se již objevovalo lokální korozní napadení a došlo ke zvýšení korozní rychlosti. Produkty koroze v případě prvních dvou časových intervalů (1,5 a 3 měsíců) byly dle studie tvořeny pouze oxidem zinečnatým. Po uplynutí 4 a 6 měsíců koroze *in vivo* byly na povrchu zinku pozorovány 4 hlavní fáze: zbývající kovový zinek, oxid zinečnatý, vápník a fosfor (Ca/P) a uhličitan zinečnatý. Během experimentu také došlo k pevnému ukotvení arteriální tkáně ke všem zkoumaným vzorkům. Nejpevnější byla vazba vytvořená v čase 6 měsíců a nejslabší v čase 1,5 měsíce. Zinek dle naměřených výsledků této studie vykazuje vysoký potenciál jako biologicky vstřebatelný biomateriál [4].

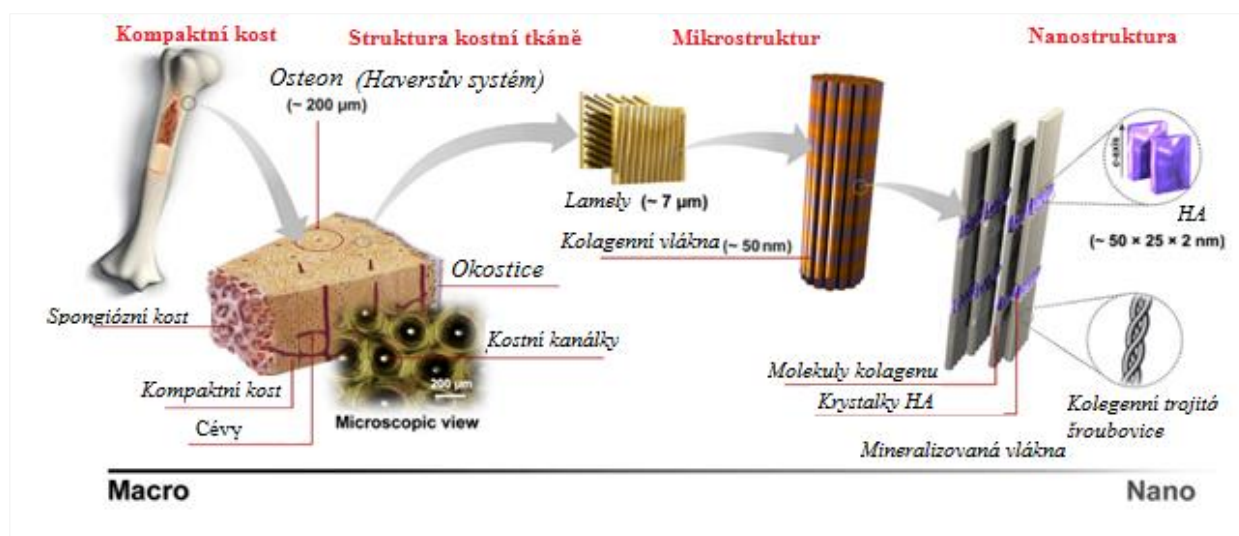
2.4 POVRCHOVÉ VRSTVY NA BÁZI HYDROXYAPATITU

Hydroxyapatit (HA) se řadí mezi druh ortofosforečnanové vápenaté keramiky (Tab. 5), která tvoří anorganickou složku tvrdých tkání obratlovců. Hydroxyapatit je matný, v přírodě se vyskytující minerál, který existuje v různých barvách: v bezbarvé, bílé, šedé, žluté, zelenkavé a hnědé dle obsažené příměsi, čistý HA prášek je bílý [6].

Tab. 5: Typy ortofosforečnanových vápenatých keramik

| Název sloučeniny | Symboly | Chemický vzorec | Ca/P |
|--|------------------|--|-------------|
| Bis(dihydrogenfosforečnan) vápenatý monohydrát | (MCPM) | $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 0,5 |
| Bis(dihydrogenfosforečnan) vápenatý | (MCPA) | $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ | 0,5 |
| Hydrogenfosforečnan vápenatý (Brushite) dihydrát | (DCPD) | $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 1,0 |
| Hydrogenfosforečnan vápenatý (Monetite) | (DCPA) | CaHPO_4 | 1,0 |
| Oktacalcium fosfát | (OCP) | $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 1,33 |
| α -Tricalcium fosfát | (α -TCP) | α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ | 1,5 |
| β -Tricalcium fosfát | (β -TCP) | β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ | 1,5 |
| Amorfní calcium fosfát | ACP | $\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | 1,2-2,2 |
| Hydroxyapatit | HA a HAp | $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ | 1,67 |

Chemické složení HA je analogií chemického složení anorganické části lidské kostní tkáně. Kost se skládá z organické a anorganické části (Tab. 6) obsahující kolagenní vlákna, která jsou pravidelně uspořádána jako nanokrystalické tyče o délce 25-50 nm. Mechanické vlastnosti kosti (Tab. 7) úzce souvisí s uspořádáním jednotlivých strukturních složek kostního matrixu (Obr. 9) [72].



Obr. 9: Organická a anorganická část kosti [73]

Tab. 6: Chemické složení kosti [74]

| Anorganická část kosti | hm.% | Organická část kosti | hm% |
|---|-------|--|------|
| Hydroxyapatit | ≈ 60 | Kolagen | ≈ 20 |
| Uhličitan (CO_3^{2-}) | ≈ 4 | Bílkoviny (osteokalcin, osteonektin, osteopontin, thrombospondin, morfogenetické proteiny, sialoprotein, serum proteiny) | ≈ 3 |
| Voda | ≈ 9 | | |
| Ostatní složky: sodík, hořčík, Cl^- , F^- , K^+ , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} | ≈ 2,1 | | |

Tab. 7: Mechanické vlastnosti lidské kosti [73]

| Mechanické vlastnosti | Kortikální kost | Spongiózní kost |
|---|-----------------|-----------------|
| Youngův modul pružnosti (GPa) | 14–20 | 0,05–0,5 |
| pevnost v tahu (MPa) | 50–150 | 10–20 |
| pevnost v tlaku (MPa) | 170–193 | 7–10 |
| lomová houževnatost ((MPa/m ^{1/2})) | 2–12 | 0.1 |
| Hustota (g/cm ³) | 18–22 | 0,1–1.0 |

Hydroxyapatit se vyznačuje vynikající biokompatibilitou a také bioaktivitou, díky čemuž je podrobně zkoumán pro aplikace v medicíně. Nominální složení hydroxyapatitu je $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ a atomární poměr vápníku/fosforu je 1,67 [6].

Syntetický HA se aplikuje k regeneraci tvrdých tkání např. k augmentaci kosti, povlakování kosti, jako plnivo pro kosti např. po resekci tumoru, po úbytku kostní hmoty a u komplikovaných zlomenin. Tuto techniku lze užít pouze na vyplnění malých kostních defektů, u velkých zranění HA aplikovat nelze, kvůli jeho špatným mechanickým vlastnostem [73]. Hydroxyapatit je často využíván při výrobě implantátů a kompozitů pro implantologii, které jsou tvořeny substrátem např. kovem, polymerem nebo jiným materiálem a na povrchu je nanášena vrstva HA, díky čemuž je dosažena lepší biokompatibility (Obr. 10) [6, 73].



Obr. 10: Příklady aplikace HA v implantologii [75]

Mezi hlavní výhody klinických aplikací HA ve srovnání s běžně používanými kovovými náhradami se řadí: vznik chemické vazby mezi lidskou kostní tkání a HA, lepší biokompatibilita, pomalá biodegradabilita in situ a dobrá osteokonduktivní a osteoinduktivní schopnost. Taniguchi a kol. [76], který ve své studii zkoumal aplikace HA do měkkých tkání, prokázal, že HA vykazuje dobrou biokompatibilitu i s měkkými tkáněmi jako např. kůže, svaly a dásně, což z něj činí materiál s vysokým potenciálem pro ortopedické a dentální implantáty nebo jejich části. Hydroxyapatit lze také modifikovat přidávkou stříbra, kdy je zároveň studována možnost léčby zánětlivých kostních zranění [42, 77, 78].

Omezení v používání HA je limitováno jeho mechanickými vlastnostmi (Tab. 8) a zejména jeho nízkou mechanickou pevností. Z tohoto důvodu je HA využíván pro aplikace s nízkým nosným zatížením. Kvůli jeho křehkosti není zatím možné použít HA pro nosné implantáty např. umělé zuby nebo kosti. Aplikace HA je možná pouze na výrobu objemových implantátů velmi malých rozměrů, které jsou umístěny do míst s nízkým mechanickým zatížením např. v oblasti chirurgie středního ucha, v orální a ortopedické chirurgii [79].

Tab. 8: Mechanické vlastnosti bezporézního objemového HA [42]

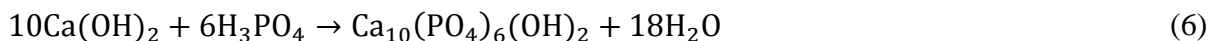
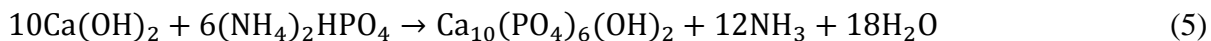
| Mechanické vlastnosti | Hodnoty |
|-----------------------|---------------|
| pevnost v ohybu | 20 – 80 MPa |
| pevnost v tlaku | 100 – 900 MPa |
| Youngův modul | 70 -120 GPa |
| Tvrdość (HV) | 500 - 800 |

2.4.1 Metody přípravy hydroxyapatitu

Prášek z HA lze získat různými syntetizačními metodami: 1) syntéza v tuhém stavu, 2) tzv. mokré metody (chemická precipitace, hydrolýza, hydrotermální metody, sol-gel procesy, emulzní procesy, mikrovlnná syntéza), 3) vysokoteplotní metody (spalovací metoda, pyrolýza), 4) syntéza z přírodních zdrojů a 5) kombinace několika syntetizačních procesů dohromady. Při výběru metody je kladen důraz na výtěžnost výsledného produktu, reakční teplotu, náročnost dalšího zpracování po proběhlé syntéze a čistotu vyrobeného HA prášku [73].

Výběr použité techniky k přípravě HA a nastavení reakčních podmínek syntézy ovlivňuje morfologii, distribuci velikosti částic, stupeň krystalizace, fázovou čistotu, specifický měrný povrch a porozitu výsledného prášku. Syntetizovaný HA se může vyskytovat v různých morfologiích (Tab. 9) [6, 73].

Chemická precipitace je jedna z nejčastěji používaných metod pro výrobu HA prášku, řadí se mezi tzv. mokré metody. Precipitační syntéza je velmi jednoduchý proces, který není náročný na vybavení ani chemikálie. Touto metodou lze získat částice velikosti nanometrů s pravidelnou morfologií. Použité parametry lze přímo ovládat nastavením reakčních podmínek. Určitou nevýhodou chemické precipitace je nízká reakční teplota, což vede ke snížení krystalinity výsledného prášku a také může dojít ke stopovému znečištění. Reakce probíhá nejčastěji ve vodném prostředí při laboratorní teplotě, za použití činidel obsahující vápník ve formě Ca^{2+} a fosfor ve formě PO_4^{3-} (např. hydroxid vápenatý, dusičnan vápenatý, kyselina fosforečná aj.) Vybrány byly dva jednoduché příklady, chemických precipitačních syntéz HA. Chemická reakce probíhá např. dle Rov. 5. a Rov. 6. [73,80, 81].



Postup syntézy spočívá v pomalém kontinuálním přidávání jednoho činidla do druhého za stálého míchání, přičemž je molární poměr Ca/P udržován na stechiometrii 1,67. V dalších krocích dojde k promytí, filtraci, sušení a rozdrcení prášku. Nejdůležitější faktory ovlivňující reakci jsou hodnota pH, rychlost míchání a teplota. Tyto parametry musí být po celou dobu syntézy monitorovány [81].

Mechanické a biologické vlastnosti HA jsou ovlivňovány zejména substitucí iontů v jeho struktuře. Při chemické precipitaci je možnost přidat různé ionty jako modifikátory např. Mg^{2+} , a Zn^{2+} , které se zdají být velmi slibné a ovlivňují mechanické a biologické vlastnosti HA. Výrobní postup HA prášků s přidavkem dalšího prvku zahrnuje nejprve metodu chemické precipitace a následně je k dokončení procesu použita hydrotermální metoda [82].






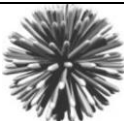



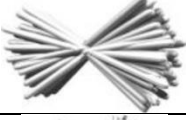
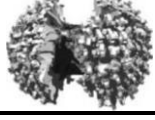
Hydrotermální metoda využívá vysokých tlaků, díky čemuž je možné zvýšit bod varu rozpouštědla a to má za následek vznik větších krystalů vysoké čistoty. Nejčastěji používanými reaktanty v hydrotermálním procesu jsou vápenaté soli a kyselina fosforečná. Syntéza probíhá obvykle v autoklávu nebo tlakové nádobě [83].

Syntézy v tuhém stavu probíhají při zahřívání heterogenní směsi pevných látek za optimální teploty (1000 °C), což díky difuzi iontů v tuhém skupenství vede k produkci HA prášku. Jedná se o tzv. suchou metodu, při které není použito rozpouštědlo. Postup metody se skládá z několika po sobě jdoucích kroků, kdy se nejprve mele prekurzor a následně dojde za vysokých teplot ke kalcinaci, což vede k vytvoření stechiometrických produktů s vysokým stupněm krystalinity. Nevýhody procesu představuje energetická náročnost, protože produkty je nutné dále tepelně zpracovávat při relativně vysokých teplotách po delší dobu. Výsledný HA prášek se vyznačuje vysokou heterogenitou ve svém fázovém složení, což představuje jednu z dalších nevýhod této metody [84].

Sol-gel metoda poskytuje řadu výhod v porovnání s běžnými konvenčními metodami pro výrobu HA prášku, např. pro výrobu jemných krystalů HA je obvykle požadována teplota >1000 °C, zatímco v případě metody sol-gel je teplota podstatně nižší. Sol – gel metoda je nekonvenční technika používaná nejen pro syntézu apatických keramik. Podstata této techniky spočívá v přípravě stabilního koloidního roztoku a v transformaci pevné složky solu na třírozměrnou síť tzv. gel. Při této syntetizační technice je nutné použití prekurzory, nejčastěji jsou aplikovány alkoxidy (např. $\text{Ca}(\text{OEt})_2$), $(\text{PO}(\text{OEt})_3)$. Sol – gel proces se skládá ze dvou základních kroků: hydrolýzy a polymerace, díky které vznikne výsledný gel [85, 86].

K výrobě HA prášku je využívána celá řada dalších metod např. výrobní procesy za vysokých teplot (spalování a pyrolýza). Hydroxyapatit lze také získat syntézou biogenních zdrojů (např. skořápky, kosti usmrcených živočichů, mořští živočichové, biomembrány a biomolekuly), tato metoda během posledních let vzbuzuje vysokou pozornost, díky lepším fyzikálním a chemickým vlastnostem získaného HA prášku. Další novou strategií ve výrobě HA je kombinace dvou nebo více odlišných postupů, jejichž cílem je syntetizovat HA nanočástice [63]. Další zkoumanou nekonvenční metodou je biomimetická metoda, jež napodobuje přirozený proces remineralizace hydroxyapatitu bez přítomnosti organických sloučenin a buněk [87].

Tab. 9: Existující morfologie syntetizovaného HA [73]

| Tvar | Názvy dle literatury | Rozměry | Metody syntézy |
|---|---|---|---|
|  | nepravidelný, beztvářý | $d = 5 \text{ nm}-200 \text{ }\mu\text{m}$ | ss, mch, cp, hl, sg, hth, em, sch, ht, bs, km |
|  | koule, mikrokuliček | $d = 10 \text{ nm}-1000 \text{ }\mu\text{m}$ | mch, cp, sg, hth, em, sch, ht, bs, km |
|  | tyče, jehly, trubičky, vlákno | $l = 10 \text{ nm}-150 \text{ }\mu\text{m}$, $d = 3 \text{ nm}-50 \text{ }\mu\text{m}$ | ss, mch, cp, hl, sg, hth, em, sch, ht, bs, km |
|  | deska, vločka, list | $l = 40 \text{ nm}-50 \text{ }\mu\text{m}$ $a = 20 \text{ nm}-35 \text{ }\mu\text{m}$ $b = 5 \text{ nm}-3 \text{ }\mu\text{m}$ | cp, hth, bs, km |
|  | svazky nanotrubiček, jehly, | $l = 200 \text{ nm}-80 \text{ }\mu\text{m}$, $d = 100 \text{ nm}-50 \text{ }\mu\text{m}$ ($d = 10 \text{ nm}-13 \text{ }\mu\text{m}$ $l = 200 \text{ nm}-75 \text{ }\mu\text{m}$) | cp, hl, hth, bs, km |
|  | pampeliška, chryzantéma, květ, peřová struktura | $d = 1-8 \text{ }\mu\text{m}$ (nanotrubičky $d = 80-500 \text{ nm}$ $l = 600 \text{ nm}-5 \text{ }\mu\text{m}$) | hth, em, bs, km |
|  | lupen, vločka | $d = 800 \text{ nm}-10 \text{ }\mu\text{m}$ (nanodestičky $20-100 \text{ nm}$) | cp, hl, km |
|  | Květina | $d = 700 \text{ nm}-60 \text{ }\mu\text{m}$ | cp, hth, bs |
|  | porézní mikrokuličky | $d = 0,5-7 \text{ }\mu\text{m}$ (póry $20-150 \text{ nm}$) | hth, km |
|  | samovolně seskupené nanotrubičky | $1,5-2,5 \text{ }\mu\text{m}$ (nanotrubičky $100-150 \text{ nm}$ průměr, $1-2 \text{ }\mu\text{m}$ délka) | km |
|  | čínka | $2-3 \text{ }\mu\text{m}$ (nanočástice velikosti 50 nm) | cp |

l: délka, d: průměr, a: šířka, b: tloušťka; ss: syntézy v tuhém stavu, mch: mechanicko-chemické metody, cp: chemická precipitace, hl: hydrolýza, sg: sol-gel, hth: hydrotermální metoda, em: emulzní metoda, sch: sonochemická metoda, ht: vysokoteplotní metody, bs: syntéza z přírodních zdrojů, km: kombinace metod

2.4.2 Metody přípravy povrchových vrstev na bázi hydroxyapatitu

Existuje řada konvenčních a moderních technologií vyvinutých k nanášení povrchové vrstvy na bázi HA pro biomedicínské aplikace. Tyto techniky lze dělit na:

1. Fyzikální (plazmové nástřiky (DC), vysokofrekvenční magnetronové naprašování (RF), pulsní laserová depozice (PLD) a depozice pomocí iontového svazku (IBAD)
2. Chemické (biomimetická a sol-gel depozice)
3. Elektrochemické

Přehled výhod a nevýhod jednotlivých technik lze nalézt v Tab. 10.

Tab. 10: Přehled a vlastnosti metod přípravy povrchových vrstev na bázi HA [88]

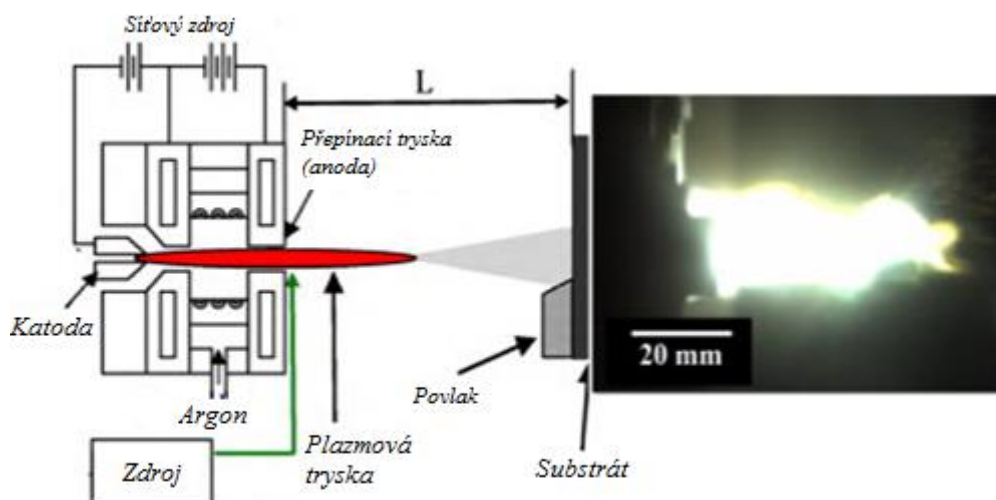
| Techniky | Tloušťka a povlaku | Výhody | Nevýhody |
|---|----------------------|--|--|
| Plazmový nástřik | 50–250 μm | Vysoká rychlost depozice, lepší korozní odolnost povlaku, biologická kompatibilita | Nerovnoměrná krystalinita povlaku, vysoké teploty vedoucí k rozkladu HA, při rychlém ochlazení tvorba amorfního povlaku, vysoké teploty brání aplikaci buněk |
| Vysokofrekvenční magnetronové naprašování | 0,5–3 μm | Jednotná tloušťka, vysoká čistota a přilnavost, povlak bez pórů, schopnost potahování termolabilních substrátů | Finančně náročné, tvorba amorfních povlaků, vysoká teplota brání aplikaci buněk, časově náročné, nízká rychlost depozice |
| Biomimetická depozice | < 30 μm | Komplexní povlaky | Časově náročné, vyžaduje kontrolu pH |
| Sol-gel | <1 μm | Komplexní povlaky, nanášení za nízkých teplot | Nutnost řízení atmosféry, finančně náročné |
| Elektroforetická depozice | 0,1–2 mm | Rovnoměrný povlak, komplexní geometrie; vysoká rychlost depozice | Nekompaktní povlak, nízká přilnavost povlaku |
| Depozice elektrosprejem | 0,1–5 μm | Řízené složení a morfologie povlaku | Nízká mechanická pevnost povlaku |

2.4.2.1 Fyzikální metody

Mezi mechanické techniky nanášení HA se řadí: plazmový nástřik, vysokofrekvenční magnetronové naprašování, pulsní laserová depozice a depozice pomocí iontového svazku [89].

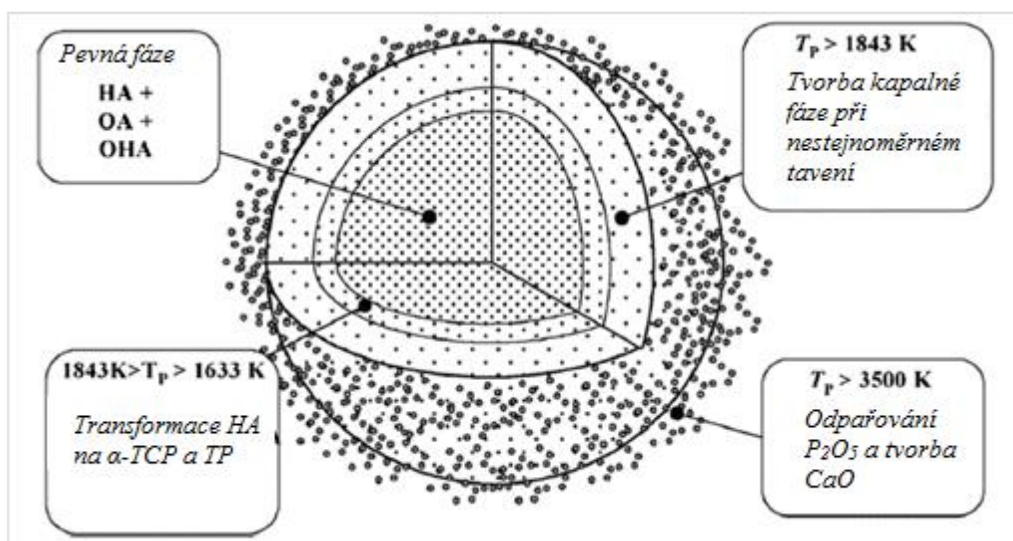
Atmosférický plazmatický nástřik je nejrozšířenější způsob mechanického nanášení HA povlaku, a to především v důsledku své vysoké rychlosti, možností pokrytí velkých ploch a nízkým nákladům. Povlaky připravované plazmovým nástřikem se vyznačují dobrými mechanickými vlastnostmi. Princip techniky spočívá v zavedení prekursoru (HA prášku) do plazmového plamene, který je generován v hořáku. Ten se skládá z katody a anodové trysky, od sebe oddělené mezerou. Na katodu je přiváděn stejnosměrný elektrický proud. Mezi anodovou tryskou a katodou je vytvořen elektrický oblouk, do kterého je přiváděn plyn (argon, helium, vodík, dusík, nebo směs plynů), kde dochází k jeho ionizaci. Plyn se následně dostává do excitovaného stavu a vytváří vysoce energetické plazma, které je nestabilní a uvolňuje velké množství tepelné energie. Do plazmatu je následně přiváděn nanášený materiál ve formě prášku nebo suspenze (Obr. 11) [90, 91].

Částice HA jsou během plazmového nástřiku částečně nebo zcela roztaveny. Při dopadu částic HA dochází k jejich ukotvení na povrch substrátu ve formě tzv. splatů, které na kovovém substrátu vytváří kompaktní vrstvu povlaku [89]. Dle použitého pracovního tlaku se plazmové nástřiky dělí na: atmosférický plazmatický nástřik (APS), plazmatický nástřik za sníženého tlaku (LPPS) a plazmatický nástřik ve vakuu (VPS). Vakuový a nízkotlaký plazmatický nástřik probíhá v uzavřené nízkotlaké nebo vakuové nádobě, která zajišťuje inertní atmosféru. Tlak v komoře se obvykle pohybuje v rozmezí 50 – 100 mbar. Ve vakuu probíhá plazmový nástřik podstatně rychleji v porovnání s běžným plazmovým nanášením, kde rychlost částice může dosahovat až trojnásobku rychlosti zvuku [92].



Obr. 11: Schéma plazmatického nástřiku [93]

Stupeň roztavení částic (Obr. 12) závisí na několika faktorech např. teplotě plazmatu, umístění částice v plazmatu, rychlosti a velikosti částic v plazmatu a tvorba trhlin v povlaku je způsobena výskytem amorfnií krystalické fáze při nanášení částic HA. Tento jev vzniká v důsledku velkého rozdílu teplotního koeficientu mezi HA samotným a kovovým substrátem, což je při použití plazmatického nástřiku běžné [94].



Obr. 12: Schéma částice HA prášku nanášeného plazmatem před dopadem na substrát [95]

2.4.2.1.1 Plazmatický nástřik ze suspenzí

V současnosti je v oblasti výzkumu a průmyslu snaha o tvorbu velmi tenkých kompaktních povlaků ($\leq 50 \mu\text{m}$), které vykazují nižší pnutí, čímž se rovněž podstatně snižuje riziko delaminace. Takto tenkých povlaků s nízkou porozitou ($\leq 10 \%$) je velmi obtížné dosáhnout použitím konvenčního plazmatického nástřiku (APS). Slibnou alternativou této techniky je plazmatický nástřik ze suspenzí tzn. *Suspension plasma spraying* (SAPS). Danou metodou lze jednoduše získat tenké, kompaktní povlaky s porozitou pod 5 % a zároveň jsou zachovány výhody klasické metody APS. Bolelli G. a kol. se ve své studii zabýval nástřikem HA suspenze, kdy bylo dosaženo tenkého, celistvého povlaku. Zároveň také došlo ke zlepšení mechanických vlastností substrátu. Při SPS lze řídit krystalinitu povlaku, což u jiných technik lze jen obtížně a zdlouhavě. Toto pro oblast medicíny přináší nesporné výhody, protože na povlaku HA s optimální krystalinitou dochází k lepšímu a rychlejšímu růstu nové kostní tkáně [90].

Vysokofrekvenční magnetronové naprašování (RF) je fyzikální metoda, při které jsou atomy nebo molekuly aplikovány do vakuové komory, kde se v důsledku bombardování vysokoenergetickými ionty stávají prekurzorem pro následný vznik povlaku [88].

Další technikou je pulzní laserová depozice (PLD), která obsahuje: laserový paprsek, komoru pro ultra vysoké vakuum, ve které se nachází otočný držák na substrát a čerpací systém. Při procesu PLD probíhá interakce mezi pulzním laserem a aplikovaným materiálem (např. HA) uvnitř vakuové komory, což má za následek produkci vysokoenergetického plynného oblaku, který se skládá z elektronů, atomů, iontů, molekul a molekulových uskupení. Tento plazmový oblak se ve vakuu rozšiřuje a následně dopadá na substrát obvykle v rozmezí teplot 350 do 600 °C za tvorbu velmi tenkých filmů na substrátu [6].

Depozice pomocí iontového svazku (IBAD) je vakuová technika, která se používá k nanášení velmi tenké keramické vrstvy na kovový, polymerní nebo keramický substrát. Systém je založen na depozici iontů HA. Ionty jsou urychleny elektrickým polem k povrchu substrátu, na kterém vytváří tenký film [96].

Všechny tyto fyzikální techniky nanášení HA jsou energeticky velmi náročné a pracují za vysokých teplot, které v některých případech přesahují 2000 °C. Vysoká teplota procesu tak umožňuje pevnou fixaci povlaku na povrchu substrátu [88].

2.4.2.2 Chemické metody

Chemické metody nanášení HA představují alternativu k mechanickým depozičním technikám. K těmto technikám se řadí biomimetická a metoda sol-gel. Obě technologie mají jednoduché experimentální uspořádání a lze je použít na nanášení povlaku i na tvarově složité součástky (např. porézní implantáty) v komplexní trojrozměrné geometrii [95]. Metoda sol-gel je založena na koloidní suspenzi pevných částic v rozmezí velikostí 1-500 nm v kapalném roztoku (solu), který může být aplikován na substrát pomocí různých metod např. odstředivou silou, rozprašováním nebo ponornou expozicí. Povlak ve formě gelu je vysušen na prekursor a proběhne sol-gel transformace, během které je vytvořena tenká vrstva HA [97].

2.4.2.3 Elektrochemické metody

Spojením výhod fyzikálních a chemických metod vznikla technika elektrochemické depozice. Tento typ nanášení materiálu (např. HA) probíhá za atmosférického tlaku a za laboratorní teploty. V případě, že jsou částice nebo molekuly elektricky vodivé, mohou být rozptýleny v elektrolytických roztocích. Substrát, na který je povlak nanášen, musí být také elektricky vodivý [98].

Mezi často používané elektrochemické techniky nanášení povlaků se řadí elektroforetické nanášení, což je technika založená na migraci částic prekursoru, které jsou rozptýleny v kapalině. Tyto částice jsou pod vlivem extrémně silného elektrického pole přivedeny k povrchu substrátu a tvoří na jeho povrchu povlak z HA suspenze. Tato metoda je ponorová, lze díky tomu vytvářet povlaky i na porézních implantátech [6, 98]

Další slibnou metodou nanášení HA je depozice elektrosprejem (ESD). Princip této techniky spočívá v nastříkání roztoku nebo suspenze obsahující prekursor (HA) na substrát pod vlivem silného elektrického pole. V aerosolu se nacházejí shodně nabitě částice prekursoru. Depozice elektrosprejem umožňuje kontrolovat fyzikální a chemické vlastnosti povlaku, např. tloušťku povlaku a chemické složení [99].

Pokud jde o uplatnění technik k nanášení povrchových úprav, je třeba zdůraznit, že pro klinické studie a v běžné praxi se používá pouze několik z nich např. metoda atmosférického plazmatického nástřiku. Zatímco ostatní techniky např. biomimetické nanášení a depozice elektrosprejem jsou ještě v preklinické fázi [88].

2.4.3 Vlastnosti hydroxyapatitu ve formě povrchové úpravy

Vlastnosti povlaků z HA jsou dány chemickým složením a krystalinitou prášku. Použití HA pro medicínské aplikace je definováno normou ASTM F1185-88, která uvádí, že keramický HA pro chirurgické implantáty musí mít minimální obsah HA 95% a koncentrace stopových prvků nesmí přesáhnout dané limity (viz *Tab. 11*). Fázové složení HA je dáno normou

ISO 13779-1:2008 [100], která ve svém znění určuje krystalinitu na minimálně 45% a stanovuje maximální povolený celkový limit všech těžkých kovů < 50 ppm. Dále je nutné dodržet poměr vápníku a fosforu v HA v rozmezí 1,65 až 1,82 dle ASTM F1185-03 [101].

Tab. 11: Limity sledovaných stopových prvků v hydroxyapatitu [100]

| Prvek | Koncentrace (ppm) |
|--------------|-------------------|
| Arsen (As) | 3 |
| Kadmium (Cd) | 5 |
| Rtuť (Hg) | 5 |
| Olovo (Pb) | 30 |

Na vlastnosti a kvalitu povlaku z HA má zejména vliv tvar a mikrostruktura prášku. Morfologie částic HA přímo ovlivňuje rychlost ohřevu prášku např. při plazmovém nástřiku. Nepravidelně tvarované částice mají větší plochu povrchu v porovnání s kulovitými částicemi, což má za následek větší míru ohřevu částic. Sférické částice mají také lepší viskozitu než ostrohranné částice. V případě použití prášku s vyšší homogenitou velikosti částic lze dosáhnout lepšího a kompaktnějšího povlaku. Při nástřiku musí být zvoleno prostředí, ve kterém je HA prášek stabilní [73].

Chemické složení povlaku HA úzce souvisí s tepelným rozkladem prášku HA, ke kterému dochází během plazmového nástřiku HA na substrát. Vysoké teploty během nanášení HA vedou k rozkladu a dehydroxylaci částic. Při teplotách 800 °C dochází ke zmíněné dehydroxylaci HA a nad teplotou 1050 °C se HA rozkládá na trikalcium fosfát a tetrakalcium fosfát. Teplota tavení čistého HA je 1550 °C [102, 103].

Povlak tvořený HA obsahuje po ochlazení krystalickou a amorfní fázi. Krystalinita povlaku HA závisí na stupni roztavení práškových částic a na rychlosti ochlazování. Hydroxyapatit s vysokým stupněm krystalinity je více stabilní v prostředí *in vivo* na rozdíl od vysoce amorfního HA, který se rozpouští podstatně rychleji, což má za následek oslabení a porušení souvislosti povlaku. Zároveň ovšem amorfní část HA podporuje pozitivní fyziologickou aktivitu implantátu. Stupeň krystalinity částic HA je pro běžné biomedicínské aplikace dle Tsui et al. 65-70% [104]. Standardní specifikace ISO 13779-2:2000 [105] uvádí, že k dosažení požadovaných mechanických vlastností *in vivo* je nezbytné, aby obsah krystalické části povlaku z HA byl vyšší než 45 %.

Jedním z důležitých parametrů povlaku z HA je jeho adheze, která udává celkovou využitelnost implantátu. Pro přípravu povlaků z HA pomocí plazmového nástřiku je využíváno různých metod tryskání substrátu. Velký vliv na fyzikální nanášení a adhezi má smršťování částic HA po jejich nanesení na substrát [103]. Podle požadavků normy ISO 13779-2:2000 [105] adheze nesmí být nižší než 15 MPa

Důležitý parametr k popisu povlaku HA je porozita povlaku po žárovém nástřiku, která může být ve formě otevřených povrchových pórů a vnitřních uzavřených pórů. Porozita potřebná pro HA povlaky však není přesně definována. Porézní vrstva umožňuje lepší proliferaci kostních

buněk a vyšší úroveň ukotvení buněk. Na druhou stranu zvýšená porozita negativně ovlivňuje mechanické vlastnosti povlaku. Hustší povlaky jsou odolnější vůči degradaci, drolení a delaminaci povlaku, jak vyplývá z výzkumu *in vivo* s agresivními tělními tekutinami [103].

Tloušťka povrchové vrstvy z HA vytvořená při plazmatickém nástřiku se běžně pohybuje mezi 50 μm a 200 μm . Další důležitý parametr je drsnost povlaku, která ovlivňuje ukotvení osteoblastů, a tím i růst kosti na povrchu povlakovaného implantátu. Naproti tomu velká drsnost povlaku vede k jeho rychlejší degradaci. Optimální drsnost povlaku z HA však není zatím zcela objasněna a je předmětem výzkumu [104].

2.5 IN VITRO METODY STUDIA KOROZE BIODEGRADABILNÍCH KOVOVÝCH MATERIÁLŮ

In vitro degradace biodegradabilních kovových materiálů je hodnocena v různých korozních prostředích, které simulují tělní tekutiny. K hodnocení korozních vlastností těchto materiálů se používají dva základní postupy: expoziční a elektrochemické metody [44, 106, 107].

2.5.1 Expoziční metody

Princip expozičních zkoušek spočívá v působení na vzorky z daných materiálů v různých korozních prostředích. Výsledkem expozičních zkoušek jsou ve většině případů hmotnostní úbytky za stanovený čas – korozní rychlost. Plánování časového rozsahu korozních zkoušek je důležitým prvkem pro experiment. Dlouhotrvající zkoušky jsou reálnější kvůli nerovnoměrnému průběhu korozní degradace, zároveň nesmí dojít k dosažení takového stupně koroze, při kterém jsou evidentní výrazné změny rozměrů vzorku nebo dochází k jejich rozpadu. Mezi expoziční zkoušky jsou řazeny imerzní testy [44].

2.5.1.1 Imerzní zkoušky

Imerzní zkouška je nejjednodušší způsob studie korozního chování materiálů. Při testování jsou vzorky ponořeny do zkušebního média. Imerzní zkoušky jsou prováděny dle normy ČSN ISO 11845 [108]. Tvar zkušebních vzorků je volen takový, aby bylo možné přesně definovat exponovanou plochu (např. kvádr, válec aj.). V některých případech je nutné, aby vzorky měly tvar odpovídající výslednému produktu. Povrch vzorků je upraven dle výsledné aplikace. Po ukončení imerzní zkoušky je třeba odstranit korozní zplodiny z povrchu vzorku předem definovanými normovanými postupy [109].

2.5.1.2 Média pro studium korozního chování *in vitro*

Simulované tělní tekutiny (SBF – Simulated body fluid) jsou roztoky, které se svým chemickým složením podobají lidským tekutinám (Tab. 12). Tyto roztoky jsou užívány při imerzních zkouškách *in vitro*, kdy je zkoumána koroze. Mezi SBF roztoky se řadí např. Ringerův roztok, Hankův roztok, salivační roztok a různě modifikované roztoky označované zkratkou SBF [110].

Tab. 12: Koncentrace anorganických iontů v krevní plazmě a SBF roztocích (mmol.l^{-1}) [110]

| Ionty/roztoky | Lidská krevní plazma | SBF | Ringerův roztok | HR |
|---------------------|----------------------|-------|-----------------|-------|
| Na^+ | 142,0 | 142,0 | 39,1 | 141,7 |
| K^+ | 3,6 – 5,5 | 6,5 | 1,4 | 5,7 |
| Mg^{2+} | 1,0 | 1,5 | 0 | 0,8 |
| Ca^{2+} | 2,1 – 2,6 | 2,5 | 0,4 | 1,7 |
| Cl^- | 95,0 – 107,0 | 148,0 | 40,7 | 145,6 |
| HCO_3^- | 27,0 | 4,2 | 0,6 | 4,2 |
| HPO_4^{2-} | 0,65 – 1,45 | 1,0 | 0 | 0,7 |
| SO_4^{2-} | 1,0 | 0 | 0 | 0,8 |

Pozn: HR (Hank's solution, Hankův roztok)

Simulované tělní tekutiny se začaly užívat při zkoumání účinků bioaktivního skla na lidský organismus. První návod na přípravu SBF roztoků byl zaznamenán v roce 1995. Tento původní SBF roztok obsahoval vysokou koncentraci Cl^- iontů a nízkou koncentraci HCO_3^- iontů oproti krevní plazmě a bylo tedy nutné složení roztoku modifikovat. V roce 2003 byl připraven tzv. revidovaný SBF (r-SBF) roztok, posléze byly připraveny roztoky n-SBF („newly improved“ SBF) a c-SBF („corrected“ SBF). Tyto roztoky byly navzájem porovnány a následně schváleny 10 nezávislými vědeckými instituty. Simulované tělní tekutiny se využívají při metodách testování živých kultur a při simulování prostředí krevní plazmy *in vitro*. Roztoky SBF lze připravit dle návodu v akreditované laboratoři (Tab. 13). [111].

Tab. 13: Pořadí a množství činidel potřebných pro přípravu (1000 ml) SBF roztoku [111]

| Pořadí | Činidla | Množství [g; ml] |
|--------|---|------------------|
| 1 | NaCl | 8,035 |
| 2 | NaHCO ₃ | 0,355 |
| 3 | KCl | 0,225 |
| 4 | K ₂ HPO ₄ · 3H ₂ O | 0,231 |
| 5 | MgCl ₂ · 6H ₂ O | 0,311 |
| 6 | HCl (1,0 M) | 39 |
| 7 | CaCl ₂ | 0,292 |
| 8 | Na ₂ SO ₄ | 0,072 |
| 9 | Tris | 6,118 |

Ringerův roztok (RR) je izotonický roztok, pomocí něho lze simulovat *in vitro* prostředí plazmy, hemolymfy nebo jiných extracelulárních tekutin, které se od sebe liší koncentrací iontů, pH a osmotickým tlakem. Základní dělení RR je na fyziologické solné a vyvážené solné roztoky. Ringerův roztok umožňuje pozorovat živou kulturu ponořenou či promývanou tímto roztokem. Lze ho také užít k lékařským účelům. Složení RR se liší dle druhu živočicha (ryby, ptáci) či tkáně (sval, kost). Také pro studenokrevné živočichy se používá RR s odlišným poměrem solí, než u teplokrevných živočichů [8].

Hankův roztok (HR) patří mezi vyvážené solné a fyziologické roztoky, byl vyvinut roku 1949 vědci Johnem H. Hanksem. Je zde snížena hladina vápníku a upravena koncentrace fosfátů. V některých případech se uměle přidává hořčík ve formě síranů (MgSO₄). Roztok může být také doplněn D – glukózou. Hankův roztok byl navržen hlavně ke krátkodobému uchování životaschopných buněk a lze jej také užít k omývání tkání a buněk [112].

Salivační roztoky (SR) jsou média, která simulují složení a vlastnosti lidských slin. Tyto roztoky navrhl Mondelli roku 1995, kdy vyvinul salivační roztok, který obsahoval pouze anorganickou složku. Salivační roztoky se používají v *in vitro* studiích např. při zkoumání materiálů používaných pro aplikaci dentálních implantátů. Existuje několik druhů uměle vyrobených salivačních roztoků, které se liší svým složením. Nejprve byly vyvinuty SR, které obsahují pouze anorganickou složku např. Mondelliho salivační roztok a SAGF medium. Dále pak byly také vyráběny SR, které již obsahují anorganickou i organickou složku [113].

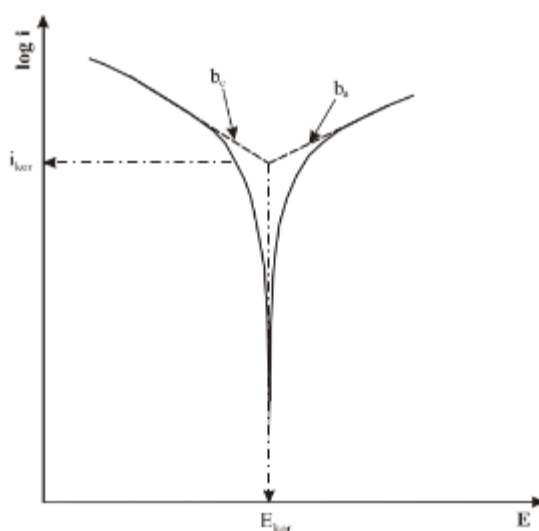
2.5.2 Elektrochemické metody

Elektrochemické zkušební metody jsou založené na teorii elektrochemické koroze ve vodivých prostředích. Při testování jsou objasněny elektrochemické charakteristiky a mechanismy koroze kovových biodegradabilních materiálů za různých korozních podmínek.

Na základě naměřených výsledků lze vypočítat předpokládanou rychlost koroze materiálů v daném prostředí a náchylnost na galvanickou, bodovou, mezikrystalovou korozi, korozní praskání atd. [44].

Mezi nejčastěji používané elektrochemické metody se řadí: potenciodynamická (měření závislosti proudové hustoty na potenciálu zkoumaného vzorku proti referenční elektrodě), potencistatická (měření časové závislosti proudové hustoty při konstantní hodnotě potenciálu zkoumaného vzorku proti referenční elektrodě), galvanická (měření časové závislosti potenciálu měřeného vzorku proti referenční elektrodě při konstantní hodnotě proudové hustoty) a elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) [114].

Potenciodynamické zkoušky charakterizují kovový materiál na základě závislosti proudové hustoty a potenciálu, jehož hodnota se během měření postupně posouvá anodickým směrem (případně katodickým). Experimentálně se polarizační charakteristika určuje tak, že je měřena proudová hustota v závislosti na vloženém potenciálu. Výsledkem měření je potenciodynamická polarizační křivka. Tafelovou analýzou (Obr. 13) je z křivky určen sklon anodové (b_a) a katodové (b_c). Lineární části Tafelových křivek se protínají při hodnotě korozního potenciálu (E_{kor}) a korozní proudové hustoty (i_{kor}) [44].



Obr. 13: Tafelova analýza potenciodynamické křivky

Galvanostatické zkoušky se na rozdíl od potenciodynamické metody měří za konstantní proudové hustoty, díky které je vzorek anodicky příp. katodicky polarizován. Při nastavení konstantní proudové hustoty je zaznamenáván potenciál vzorku proti referenční elektrodě a následně je sestrojena jeho časová závislost. Potenciál vzorku se po určitém čase ustálí na hodnotu, která vyjadřuje velikost polarizace. Průběh galvanostatických zkoušek je totožný s průběhem ponorových zkoušek, vzorek je ovšem zapojen v elektrickém obvodu s pomocnou elektrodou a vnějším zdrojem elektrického proudu [44, 114].

Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) se používá v případech, kdy je na povrchu materiálu nanesena elektricky nevodivá povrchová vrstva nebo materiál v daném prostředí vytváří pasivační vrstvu, která má velký polarizační odpor. Elektrochemická impedanční spektroskopie se používá také při měření ve špatně vodivých elektrolytech. Při aplikaci metody EIS je do měřicího obvodu použito střídavé napětí a je měřena impedance, tzn. velikost

potenciálu a proudové hustoty a jejich fázový posun. Použitím střídavého zdroje napětí je do měření vnášen nový parametr – frekvence. Při experimentálním měření impedance metodou EIS jsou určeny frekvence v rozsahu několika mHz až stovek kHz a výsledkem je závislost měřené frekvence na impedanci. Při metodě EIS jsou potřebné 3 elektrody: pomocná, referenční a pracovní, zdroj střídavého napětí a frekvenční analyzátor. Měřicí aparatura zprostředkovává měření velikosti potenciálu vzorky vůči referenční elektrodě a měření impedance. Výsledkem EIS je logaritmická frekvenční charakteristika korozního systému. Elektrochemické impedanční spektroskopie se využívá zejména při studiu vlivu inhibitorů koroze, a při navrhování a kontrole povrchových vrstev, které chrání materiál před korozi [44, 115].

3 CÍLE DIZERTAČNÍ PRÁCE

Dizertační práce je zaměřena na zhodnocení a srovnání korozní degradace čistého 99,9 % Mg a ultračistého 99,99+ % Zn v prostředí simulovaných tělních tekutin a vliv povrchové vrstvy hydroxyapatitu připravované plazmatickým nástřikem ze suspenzí (SAPS) na korozní degradaci hořčíku a zinku. Dále byly stanoveny dílčí cíle:

- Studium mikrostruktury a charakterizace mechanických vlastností hořčíku a zinku.
- Charakterizace povrchové vrstvy hydroxyapatitu nanášené na hořčík a zinek za různých podmínek.
- Hodnocení mechanismu koroze hořčíku a zinku v simulovaných tělních tekutinách a v solném roztoku.
- Hodnocení degradace povlaku HA v simulovaných tělních tekutinách a v solném roztoku.
- Vyhodnocení vlivu povlaku HA na korozní chování hořčíku a zinku v simulovaných tělních tekutinách a solném roztoku.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část dizertační práce byla realizována ve spolupráci s Ústavem materiálových věd a inženýrství Fakulty strojního inženýrství, Výzkumnou skupinou Charakterizace materiálů a pokročilé povlaky, Středoevropským technologickým institutem Vysokého učení technického v Brně a firmou S.A.M. metalizační společnosti s.r.o. se sídlem v Brně.

4.1 Biodegradabilní výchozí kovový materiál

Ke studiu korozní degradace kovových biodegradabilních materiálů byly použity zastudena protlačované Mg tyče o průměru 12,7 mm s min. čistotou 99,9 % od firmy Goodfellow (Ref. MG007924) a protlačované Zn tyče o průměru 12,7 mm s min. čistotou 99,99+ % od společnosti Alfa Aesar (Ref. 10433). Chemické složení (dle výrobce) obou materiálů je uvedeno v *Tab. 14* a *Tab. 15*.

Tab. 14: Chemické složení hořčíkových tyčí s čistotou 99,9 %

| Mg | Maximální obsah nečistoty [ppm] | | | | | | |
|----------------|---------------------------------|----|-----|-----|----|-----|-----|
| | Al | Cu | Fe | Mn | Si | Ni | Zn |
| nejméně 99,9 % | 70 | 20 | 280 | 170 | 50 | <10 | <20 |

Tab. 15: Chemické složení zinkových tyčí s čistotou 99,99+ %

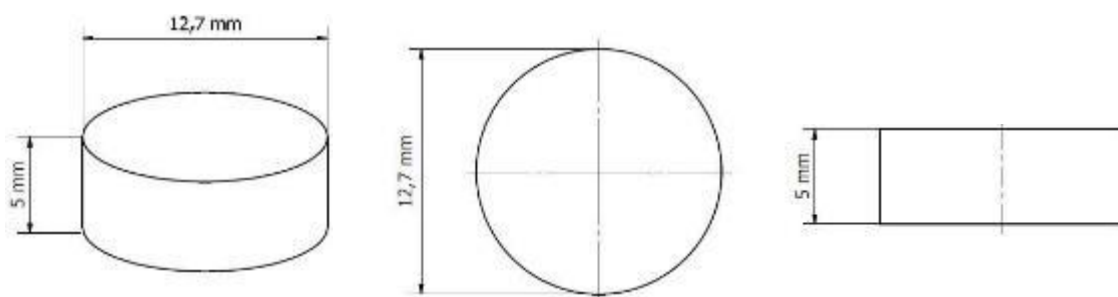
| Zn | Maximální obsah nečistoty [ppm] | | | | | | |
|------------------|---------------------------------|----|----|----|----|----|----|
| | Ag | Cd | Cu | Fe | Pb | Mn | Si |
| nejméně 99,99+ % | 5 | 7 | 5 | 25 | 15 | <1 | <1 |

Základní mechanické vlastnosti experimentálního materiálu byly získány pomocí tahové zkoušky za pokojové teploty, viz *Tab. 16*. Zkouška probíhala dle normy ČSN EN ISO 6892-1 [116], při které byla použita zkušební tělesa o průměru 8 mm s délkou měrné části 40 mm. Zkouška byla provedena na přístroji Zwick Z250 s rychlostí zatěžování 2 mm/min.

Tab. 16: Základní mechanické vlastnosti experimentálního materiálu získané v tahové zkoušce

| Experimentální materiál | E | R _{p0,2} | R _m | A |
|-------------------------|-------|-------------------|----------------|------|
| | [GPa] | [MPa] | [MPa] | [%] |
| Mg | 33,2 | 68 | 176 | 5,8 |
| Zn | 59,5 | 52 | 99 | 15,0 |

Vzorky pro experimentální část práce a následné hodnocení byly připraveny běžným způsobem. Tyče z Mg a Zn tyče byly nařezány na rozbrušovací pile značky LECO MX Series na rozměry vzorku 12,7×5 mm (Obr. 14). Vzorky Mg a Zn pro metalografickou analýzu byly zalisovány za tepla v lisu STRUERS CitoPress-1. Po zalisování vzorků následovalo broušení za mokra na přístroji STRUERS Dap-7 na brusných papírech SiC o zrnitostech #800, #1000, #2400, #4000 po dobu 2,5 minut. Následovalo leštění na plátně za použití diamantových past o velikosti zrn 3 a 1 μm po dobu 3 min. Vzorky pro světelnou mikroskopii byly leptány 2% Nitalem. K jejich hodnocení byly použity světelné mikroskopy Olympus GX71 vybavený kamerou Olympus DP11 a Olympus GX51 vybavený kamerou Nikon DS-Fi1. Velikost zrna čistého Mg a Zn byla stanovena pomocí obrazové analýzy dle ISO 643.



Obr. 14: Tvar a rozměry zkušebních vzorků hořčíku a zinku

4.2 Povrchová vrstva na bázi hydroxyapatitu

K přípravě povlaku z hydroxyapatitu (HA) a následné produkci povlakovaných biodegradabilních materiálů byly jako substráty použity rovněž Mg (99,9 %) a Zn tyče (99,99+ %).

K přípravě povlaku na bázi HA byl použit HA prášek, který byl vyroben za laboratorních podmínek chemickou precipitační metodou. Takto byl následně použit k výrobě koloidní suspenze.

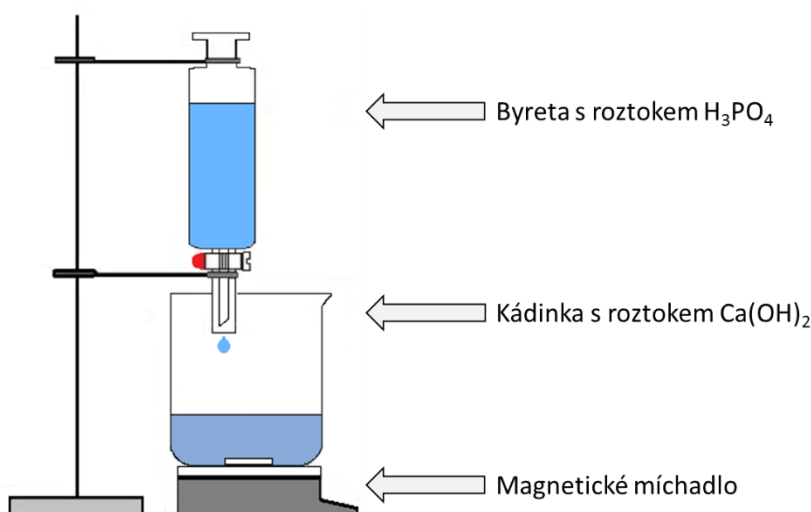
Morfologie HA prášku byla studována za pomoci rastrovací elektronové mikroskopie na přístroji firmy TESCAN LYRA 3 XMH. Analýza fázového složení HA prášku byla zkoumána s využitím rentgenové difrakce na přístroji RTG Smartlab Rigaku. Distribuce velikosti částic v suspenzi byla měřena na analyzátoru velikosti částic firmy MALVERN Mastersizer 2000.

4.2.1 Příprava HA prášku a koloidní HA suspenze

Chemická precipitační metoda využitá pro výrobu 100 g HA prášku

Proces chemické precipitační metody se skládá z několika po sobě jdoucích kroků (*Obr. 15*). Mezi důležité parametry syntetizačního procesu ovlivňující vlastnosti HA (tvar, velikost částic aj.) se řadí zejména pH, teplota a rychlost přidávání kyseliny orthofosforečné. K syntéze byly použity chemikálie od firmy Merck s.r.o. a Lach-ner s.r.o.

Nejprve je vyrobena 7 % suspenze hydroxidu vápenatého, do které je postupně z byrety rychlostí 5 ml/min přidávána 6 % kyselina orthofosforečná. Syntetizační proces probíhal v časovém horizontu cca 6 hodin, kdy byla po celou dobu monitorována hodnota pH. V okamžiku dosažení pH v rozmezí 8,5 – 9 bylo ukončeno přidávání kyseliny orthofosforečné. Vytvořená suspenze byla následně 12 hodin míchána k dosažení úplné syntézy za vzniku HA. Tato suspenze byla dále zfiltrována a promyta v Büchnerově nálevce. Získaný HA byl při teplotě 120 °C vysušen, poté rozdrcen, rozemlet a umístěn do nádoby s dvojitým uzávěrem. K získání požadované frakce prášku byl použit síťovací přístroj AS200 od firmy Retsch. Prášek o velikosti v rozmezí 25 – 125 µm byl takto rozdělen na dílčí frakce o velikostech: < 25 µm, 25 – 36 µm, 36 – 45 µm, 45 – 75 µm a 75 – 125 µm.



Obr. 15: Výroba koloidních suspenzí na bázi hydroxyapatitu

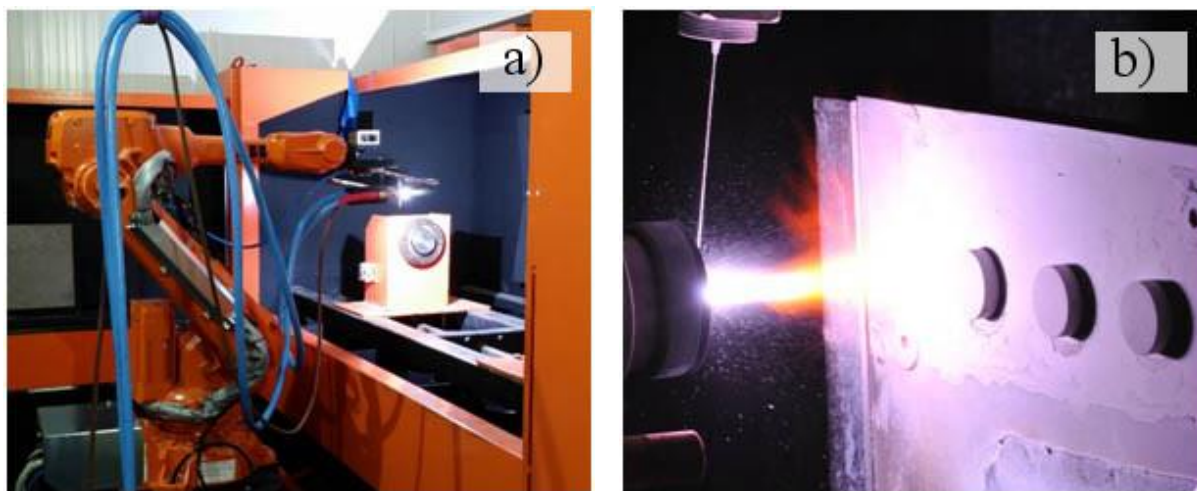
K přípravě koloidní suspenze byl použit HA prášek o velikosti částic 45 – 75 µm. Podle použitého disperzního prostředí byly vyrobeny 3 druhy suspenzí: (i) vodná, (ii) isopropanolová a (iii) voda/isopropanol v poměru 1:1.

Hydroxyapatitový prášek byl vložen do disperzního prostředí a důkladně rozmíchán. K požadované homogenizaci suspenze tvořené práškem HA a disperzním prostředím byla použita ultrazvuková sonda BANDELIN electronics UW 3400s.

Pro stabilizaci koloidní suspenze je možné využít různé druhy dispergantů např. citrát sodný, kyselina monochloroctovou, TWEEN 80, BeycoStat aj. [117, 118]. Pro experimentální povlaky připravované v rámci této práce byla vyvinuta suspenze bez přídavku dispergantu.

4.2.2 Atmosférický plazmatický nástřik HA povlaků z koloidní suspenze

K přípravě HA povlaku na Mg a Zn substrátech byla použita modifikovaná metoda žárového nástřiku, tzn. atmosférický nástřik suspenze plazmatem (SAPS). K tvorbě HA vrstvy bylo použito zařízení od firmy GTV s hořákem F4MB-XL. Vzorky byly nástřikány s využitím průmyslového robota pomocí robota IRB 2600 od firmy ABB (*Obr. 16*).



Obr. 16: Ukázka plazmatického nástřiku ze suspenze (a) robotem IRB 2600 od firmy ABB, (b) vstřikování HA suspenze

Parametry nástřiku suspenze na bázi HA včetně různých způsobů předúpravy vzorků jsou uvedeny v *Tab. 17*.

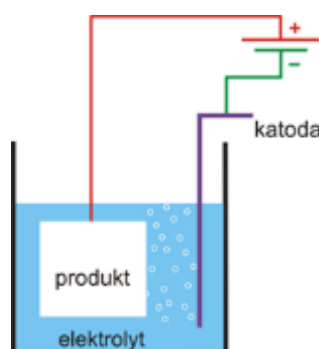
Předúpravě substrátu Mg a Zn byla věnována velká pozornost, rovněž byla pozornost věnována nepatrnému rozdílu v topografii povrchu substrátu Mg a Zn, které bylo dosaženo použitím dvou způsobů mechanické předúpravy: (i) tryskání a (ii) tryskání s následným elektrochemickým mořením. Jednotlivé topografické parametry byly měřeny na 3D optickém mikroskopu od firmy Bruker GT-X.

Tab. 17: Parametry plazmatického atmosférického nástřiku

| Parametry plazmového nástřiku HA | |
|----------------------------------|--|
| Průtok argonu | 45 l/min |
| Průtok vodíku | 5 l/min |
| Elektrický proud | 530 A |
| Pracovní vzdálenost | 85 mm |
| Rychlost pohybu v ose x | 200 mm/s |
| Předúprava povrchu | (i) tryskání + kartáčování + ultrazvuk (Zn, Mg) (ii) tryskání + elektrochemické moření (Mg) |
| Počet přejezdů | 15 |
| Tlak v nádobě | 1 bar |

4.2.2.1 Elektrochemické moření povrchu substrátu

Elektrochemické moření bylo provedeno za účelem zvýšení drsnosti povrchu základního materiálu s cílem zlepšení přilnavosti HA povlaku. Základní princip procesu je na *Obr. 18*, kdy byla součást ponořena do elektrolytu vhodného složení a zapojena jako kladná elektroda (anoda) do obvodu se zdrojem stejnosměrného proudu.



Obr. 18: Schéma chemické předúpravy hořčkových vzorků

Pro experimentální účely dizertační práce byly zvoleny nízké hodnoty napětí. Vzorky Mg byly broušeny na brusném papíře SiC o zrnitosti #1000, dále byly odmaštěny v acetonu, isopropylalkoholu a mořeny v 10 % HF. Následně byly opláchnuty isopropylalkoholem a osušeny studeným vzduchem. Elektrochemické moření probíhalo v elektrolytu 1 mol.dm^{-3} NaOH za pokojové teploty, konstantního napětí 7,7 V a po dobu 10 minut. Elektrolyt byl provzdušňován stlačeným vzduchem a jako katoda byla použita nerezová ocel. Experimentální zařízení pro elektrochemické moření je na *Obr. 19*.



Obr. 19: Sestava zařízení využitá pro elektrochemické moření

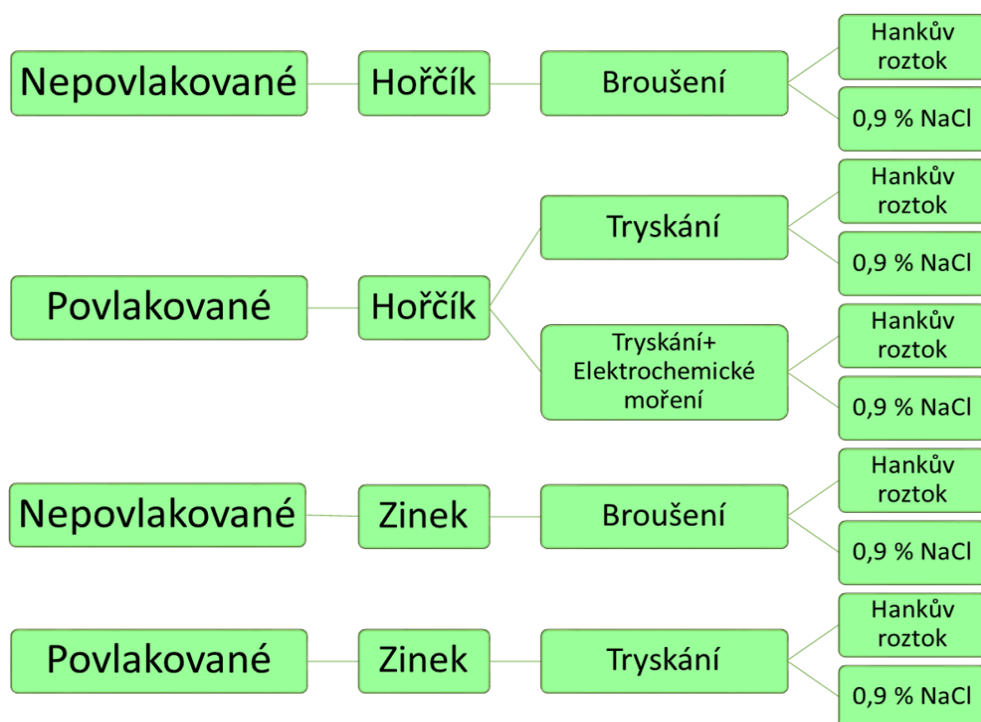
4.3 Korozní imerzní zkouška

Korozní imerzní zkouška na biodegradabilních materiálech byla provedena dle ČSN ISO 11845. Z každé tyče Mg a Zn bylo rovněž vyrobeno několik sad vzorků pro tuto zkoušku (*Obr. 20*).

Nepovlakované vzorky byly broušeny na brusných papírech o zrnitosti #250, #500 a #1000, očištěny v ethanolu, usušeny a zváženy. Povlakované vzorky byly před nástřikem broušeny na brusných papírech o zrnitosti #1000, následně byly otryskány, kartáčovány a očištěny v ultrazvukové lázni s ethanolom. V případě hořčíku byla kromě tryskání navíc zařazena elektrochemická předúprava.

První série vzorků Mg a Zn byly použity k hodnocení korozních vlastností nepovlakovaných vzorků. Další série vzorků byly použity k přípravě HA povlaků z koloidních suspenzí. Jednotlivé série povlakovaných vzorků Mg se vzájemně lišily zvolenou předúpravou, kdy bylo použito: (i) konvenční tryskání Al_2O_3 , a (ii) tryskání Al_2O_3 s následným elektrochemickým mořením. Na vzorcích Zn před tvorbou vrstvy HA bylo provedeno pouze tryskání Al_2O_3 .

Korozní vlastnosti biodegradabilních materiálů Mg a Zn byly hodnoceny za stejných podmínek vždy ve dvou korozních prostředích: (i) Hankově roztoku a (ii) fyziologickém 0,9 % roztoku NaCl. Povlakované vzorky byly podrobeny korozním imerzním zkouškám za identických podmínek jako v případě vzorků nepovlakovaných.



Obr. 20: Schéma jednotlivých předúprav vzorků před nástřikem HA povlaku

Korozní zkoušky byly provedeny v klimatické komoře s řízenou atmosférou Binder KTF 115 za teploty 37 °C (teplota lidského těla). Vzorky byly umístěny jednotlivě v otevřených nádobách (Obr. 21), do kterých byla v pravidelných týdenních intervalech doplňována destilovaná voda, aby byla zachována konstantní koncentrace iontů obsažených v expozičních prostředích. Experiment probíhal po dobu 56 dní za řízené atmosféry. Vzorky byly postupně extrahovány v pravidelných časových intervalech: (i) nepovlakované s týdenním krokem, (ii) povlakované po 7, 28 a 56 dnech.



Obr. 21: Rozmístění vzorků v klimatické komoře během korozní zkoušky

Vzorky Mg a Zn byly před vlastní expozicí v klimatické komoře, vždy před a po odstranění produktů koroze, zváženy na analytických vahách Ohaus Discovery DV314C s přesností na 0,0001 g. Hodnocení typu koroze bylo provedeno v souladu s normou ČSN 03 8137 [119].

Odstranění korozních zplodin bylo provedeno dle ČSN ISO 8407 [120] v případě Mg ve směsi oxidu chromového (100 g CrO_3 a 10 g AgNO_3 doplněno destilovanou vodou do 1000 ml) po dobu 1 minuty při teplotě varu. U Zn byl použit 10 % roztok chloridu amonného (NH_4Cl) po dobu 5 minut při teplotě 70 °C. Celý proces byl dle potřeby v obou případech několikrát opakován.

Mechanismus koroze, tloušťka korozní vrstvy a případné rozmístění byly pro oba typy materiálů studovány na stereomikroskopu DSX 110, optodigitálním mikroskopu Olympus DSX 10i s možností dokumentace a měření topografie povrchu a na rastrovacím elektronovém mikroskopu TESCAN LYRA 3 XMH. Drsnost a profil vzorků před a po korozi byly měřeny na 3D optickém mikroskopu Bruker GT-X. Zvláštní pozornost byla věnována analýze pomocí mikrotomografie na přístroji GE Phoenix v|tome|xL 24, která byla použita k objasnění korozního mechanismu a stanovení korozní rychlosti.

Lokální analýza chemického složení jednotlivých fází a rozložení prvků v korozních zplodinách byla provedena na rastrovacím elektronovém mikroskopu PHILIPS XL30 s detektorem EDAX. Pro strukturní (fázovou) analýzu byla použita rentgenová difrakční analýza na přístroji Smartlab Rigaku.

Ke stanovení koncentrace uvolněných prvků do korozního prostředí byla použita optická emisní spektrometrie s iontově vázaným plazmatem ICP-OES Thermo Scientific iCAP 6500 Duo. Změna pH byla monitorována přístrojem firmy Ahlborn ALMEMO 2590.

4.4 Plán experimentu

1. Vyhodnocení mechanických vlastností hořčíkových a zinkových tyčí pomocí tahových zkoušek, měření tvrdosti a charakterizace mikrostruktury experimentálního materiálu.
2. Příprava prášku hydroxyapatitu a stanovení velikostí částic.
3. Provedení a vyhodnocení imerzní korozní zkoušky v SBF roztocích, za předem definovaných podmínek na povrchově neupravovaných vzorcích, stanovení pH a hmotnostních úbytků čistého hořčíku a zinku včetně analýzy jejich korozních produktů.
4. Vyhodnocení koncentrace uvolněných produktů koroze do SBF roztoků pomocí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS).
5. Atmosferický plazmatický nástřik HA prášku z koloidních suspenzí na hořčíkový a zinkový substrát.
6. Vyhodnocení vlastností povrchových vrstev HA: tloušťka povlaku a pórovitost.
7. Stanovení množství produktů koroze povlakovaných a nepovlakovaných vzorků a určení charakteru korozního napadení za pomoci počítačové mikrotomografie.

4.5 Výsledky experimentů

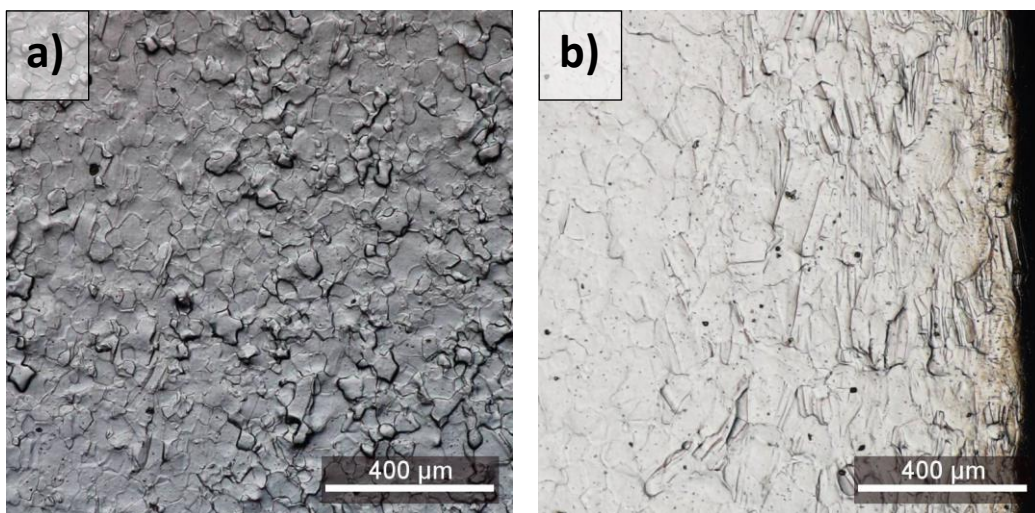
4.5.1 Mikrostruktura výchozího stavu základního materiálu

Mikrostruktura Mg je hrubozrnná a je tvořena heterogenními polyedrickými zrny se značným obsahem dvojčat zejména na okraji zkoumaného materiálu, viz *Obr. 22*.

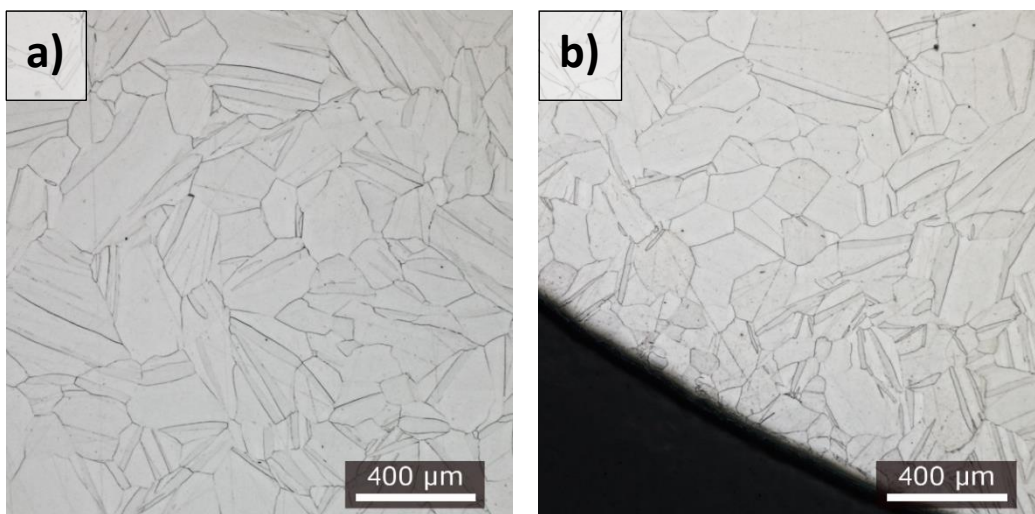
Velikost zrna Mg na okraji a středu vzorku se lišila. Tyto rozdíly pravděpodobně vznikly během výroby tyče (tažením s následnou kalibrací do požadovaného průměru). Velikost zrna měřeného ve středu Mg materiálu (*Obr. 22 a*) byla určena na 7,4 s protažením 0,87 a na okraji byla naměřena velikost zrna 6,11 s protažením 2,15.

Mikrostruktura Zn je rovněž hrubozrnná a je tvořena polyedrickými zrny, viz *Obr. 23*. Z mikrostruktury zinku lze také pozorovat charakteristickou dvojčatovou strukturu. Zinkové tyče vykazovaly spíše jednotnou mikrostrukturu, kdy nebyla pozorována významná deformace zrn, jejich velikost se rovnala 1,93 s protažením 1,11.

Ve struktuře Mg a Zn nebyly pozorovány žádné nečistoty v podobě výskytu nežádoucích fází.



Obr. 22: Mikrostruktura hořčíku: (a) střed Mg tyče, (b) kraj Mg tyče (hloubka 1 mm)

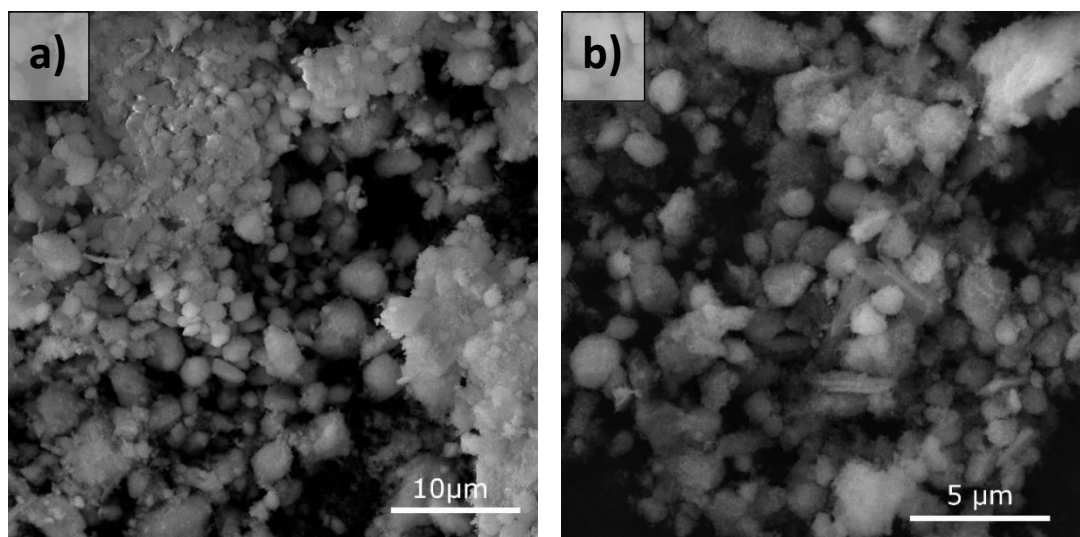


Obr. 23: Mikrostruktura zinku: (a) střed Zn tyče, (b) kraj Zn tyče

4.5.2 Hydroxyapatit (HA)

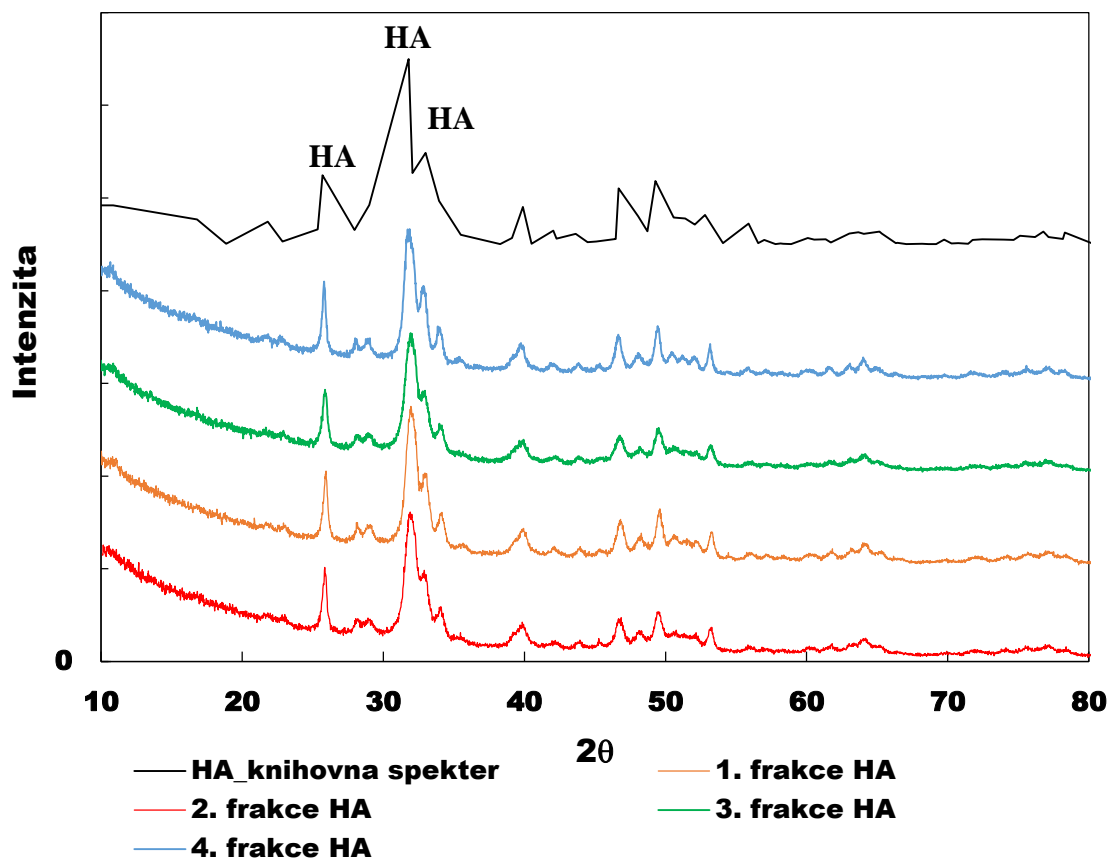
Jedním z cílů dizertační práce byla vlastní výroba ortofosforečnanové keramiky – HA ve formě prášku. Pro jeho přípravu byla zvolena chemická precipitační syntéza za laboratorní teploty. Touto metodou chemické syntézy byl vytvořen HA prášek, pro jehož charakterizaci byly použity analytické techniky rastrovací elektronové mikroskopie (SEM), rentgenové difrakce (RTG) a analýza distribuce velikosti částic.

Tvar částic HA lze pozorovat na snímcích pořízených SEM (*Obr. 24*). Na snímcích lze pozorovat, že částice HA mají pravidelný sférický tvar. Jednotlivé částice HA mají tendenci tvořit aglomeráty, které lze snadno rozdělit opětovně na částice vložním do suspenze tvořené z 50 % isopropanolu a z 50 % vody. K tomuto účelu byla použita ultrazvuková sonda BANDELIN electronics UW 3400s.



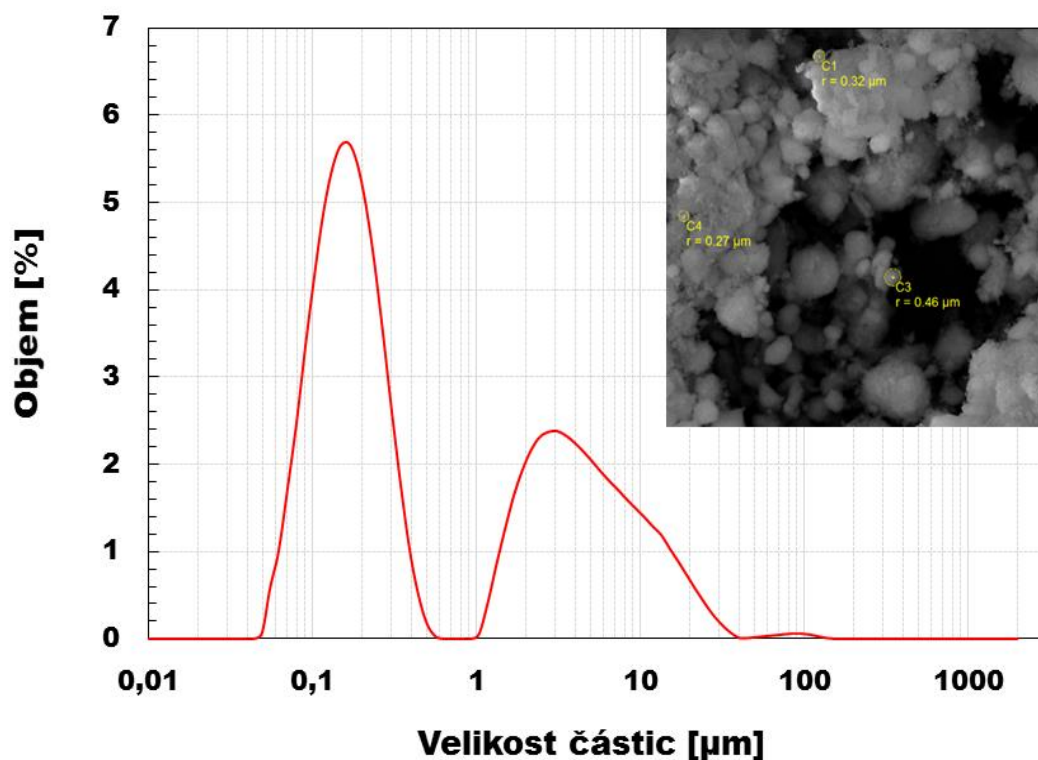
Obr. 24: Morfologie částic HA (SEM-SE)

Analýza fázového složení HA prášku byla provedena pomocí rentgenové difrakční analýzy. Měření bylo provedeno pro každou vyrobenou frakci HA prášku. Jednotlivé fáze prášku byly identifikovány a modelovány za použití databáze PDF2 a ICSD. Z výsledků RTG bylo prokázáno, že se ve všech případech jednalo o 100 % HA (*Obr. 25*). Během analýzy byla zejména sledována přítomnost oxidu vápenatého, který by byl pro účely experimentu nežádoucí.



Obr. 25: RTG analýza fázového složení pro jednotlivé frakce HA

Prášek HA použitý k tvorbě povlaku byl po ukončení chemické precipitační metody, vysušení a mechanickém mletí rozdělen na jednotlivé frakce. Dále již bylo manipulováno pouze s práškem velikosti do 75 μm . Distribuce velikosti částic HA v suspenzi měla bimodální charakter (*Obr. 26*), kdy největší podíl byl tvořen částicemi o velikosti 166 nm, druhé maximum bylo dosaženo v hodnotě 3,1 μm . Z výsledku vyplývá, že 59 % HA částic dosahuje velikosti pod 1 μm . Velikost zbývajících podílů HA částic 41 % se pohybuje v rozmezí od 1 μm do 15 μm . Zvolenou technologií přípravy HA prášku a následné suspenze lze označit za účinnou, protože bylo dosaženo majoritního podílu požadované velikosti částic HA pod 1 μm .



Obr. 26: Distribuce velikosti HA částic v suspenzi pro tvorbu povlaku

4.5.2.1 Suspenze na bázi HA

Během experimentu bylo zkoumáno optimální složení suspenze pro plazmový nástřik HA, kdy byly namíchány 3 druhy suspenzí o stejném hmotnostním složení HA (10 wt. %) a o různém poměru vody k isopropanolu. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při použití suspenze v poměru 1:1 isopropanol/voda. V případě aplikace čistě vodné suspenze docházelo během plazmového nástřiku k jejímu nedokonalému spalování. Naopak při použití čistě isopropanolové suspenze byla teplota nástřiku příliš vysoká, což mělo za následek natavení substrátu. U aplikace těchto dvou druhů HA suspenzí nedošlo k tvorbě povlaku. Pouze u aplikace HA suspenze v poměru 1:1 isopropanol/voda došlo k vytvoření kompaktního HA povlaku.

4.5.3 Korozní imerzní prostředí

Korozní imerzní test byl proveden ve dvou typech korozních prostředí v: (i) Hankově roztoku a (ii) 0,9 % NaCl. Hankův roztok byl připraven bez přídavku glukózy a za použití chemikálií firmy Lach-ner dle normy ISO 11845. Všechny chemikálie byly o analytické čistotě, použité množství je uvedeno v Tab. 18.

Jako srovnávací korozní prostředí byl pro experiment použit fyziologický roztok 0,9 % NaCl. I v tomto případě byly pro jeho výrobu použity chemikálie firmy Lach-ner o analytické čistotě.

Vzorky byly jednotlivě ponořeny do obou korozních prostředí o objemu 50 ml a vloženy do inkubátoru.

Tab. 18: Chemické složení 1000 ml laboratorně připraveného Hankova roztoku

| Chemická sloučenina | Chemický vzorec | Množství | Koncentrace |
|--------------------------------|--------------------------------------|----------|-------------|
| | | [g] | [mol/l] |
| Chlorid vápenatý | CaCl ₂ | 0,14 | 0,0013 |
| Chlorid hořečnatý | MgCl ₂ ·6H ₂ O | 0,1 | 0,0005 |
| Síran hořečnatý heptahydrát | MgSO ₄ ·7H ₂ O | 0,06 | 0,0004 |
| Chlorid draselný | KCl | 0,4 | 0,0053 |
| Dihydrogenfosforečnan draselný | KH ₂ PO ₄ | 0,06 | 0,0004 |
| Hydrogenuhličitan sodný | NaHCO ₃ | 0,35 | 0,0042 |
| Chlorid sodný | NaCl | 8 | 0,1379 |
| Hydrogenfosforečnan sodný | Na ₂ HPO ₄ | 0,05 | 0,0003 |

4.5.4 Tvorba biokompatibilního hydroxyapatitového povlaku

4.5.4.1 Úprava substrátu pro nástřik HA suspenze

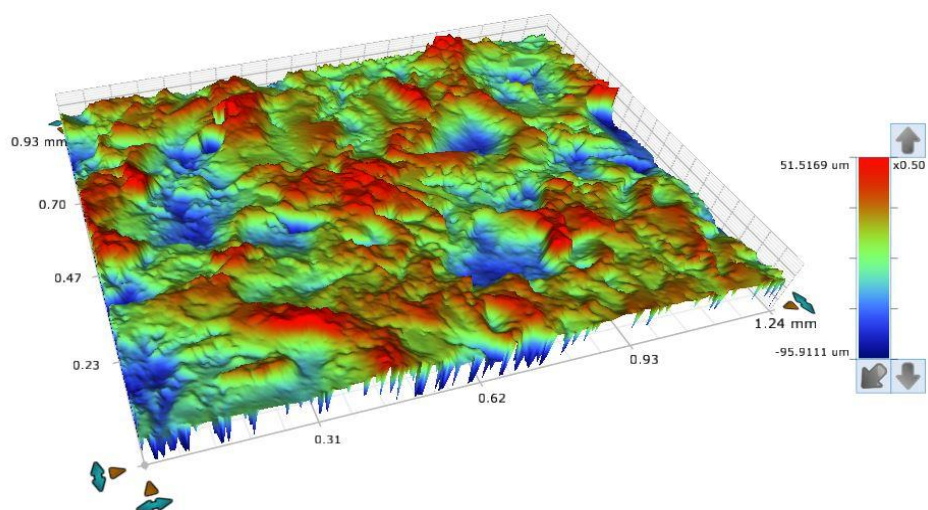
Pro změnu vlastností HA povlaku byly u vzorků Mg zvoleny techniky předúprav podrobněji popsané v kapitole 4.2.2. V případě Zn bylo vybráno k předúpravě pouze tryskání.

K hodnocení rozdílů v dosažené topografii u vzorků Mg a Zn byly sledovány parametry drsnosti Ra (střední aritmetická drsnost) a Rz (největší výška profilu). Tyto hodnoty byly na vzorcích měřeny pomocí 3D mikroskopu z plochy o velikosti 0,9 × 1,22 mm². Naměřené výsledky jsou uvedeny v Tab. 19. Na Obr. 27 – Obr. 29 lze pozorovat jednotlivé profily substrátů Mg a Zn po předchozí předúpravě. Ze srovnání získaných hodnot vyplývá, že nejvyšší drsnosti bylo dosaženo v případě Mg při použití kombinace mechanického tryskání a elektrochemického moření. Naopak nejnižší drsnost pro nástřik HA povlaku vykazovaly vzorky Zn, na kterých bylo aplikováno pouze mechanické tryskání.

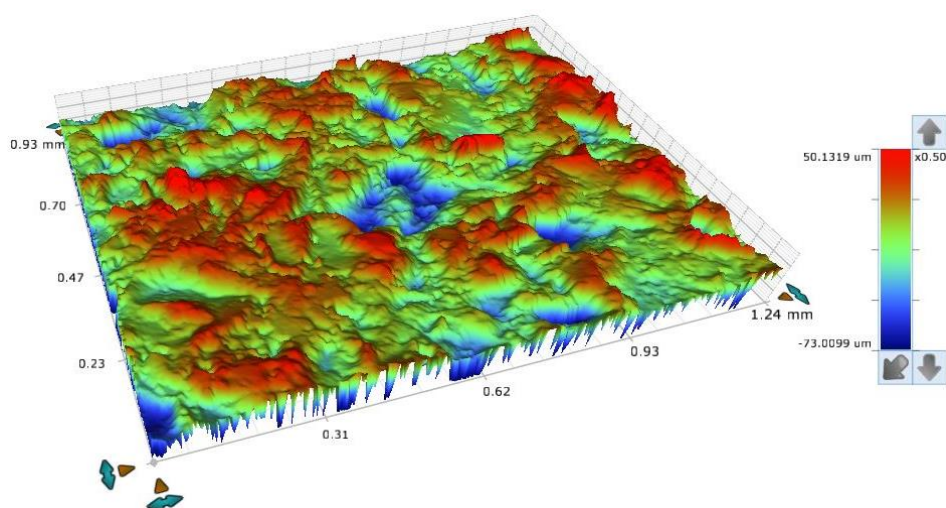
Tab. 19: Naměřené parametry drsnosti Mg a Zn lišící se dle zvoleného způsobu předúpravy

| Substrát | Parametry drsnosti | | | |
|---|--------------------|---------|-----------|----------|
| | Ra (μm) | Rz (μm) | SSk (nm) | Sku (nm) |
| Mg tryskání + elektrochemické moření | 13,25 | 136,7 | -0,354235 | 3,04994 |
| Mg tryskání | 12,50 | 128,68 | -0,546571 | 4,19414 |
| Zn tryskání | 11,67 | 107,76 | -0,187182 | 3,04182 |

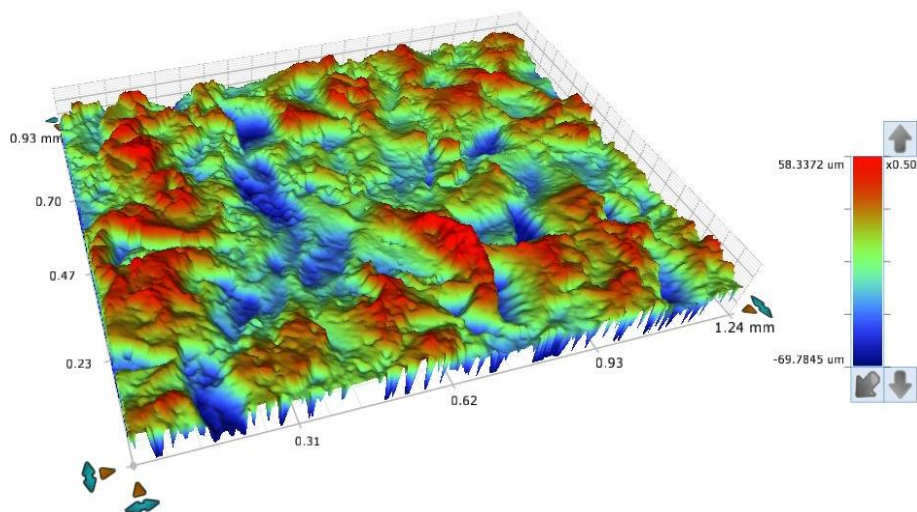
POZN: Ra – střední aritmetická drsnost; Rz – největší výška profilu; Ssk – šikmost; Sku – špičatost



Obr. 27: Substrát Mg po předúpravě povrchu tryskáním a elektrochemickým mořením



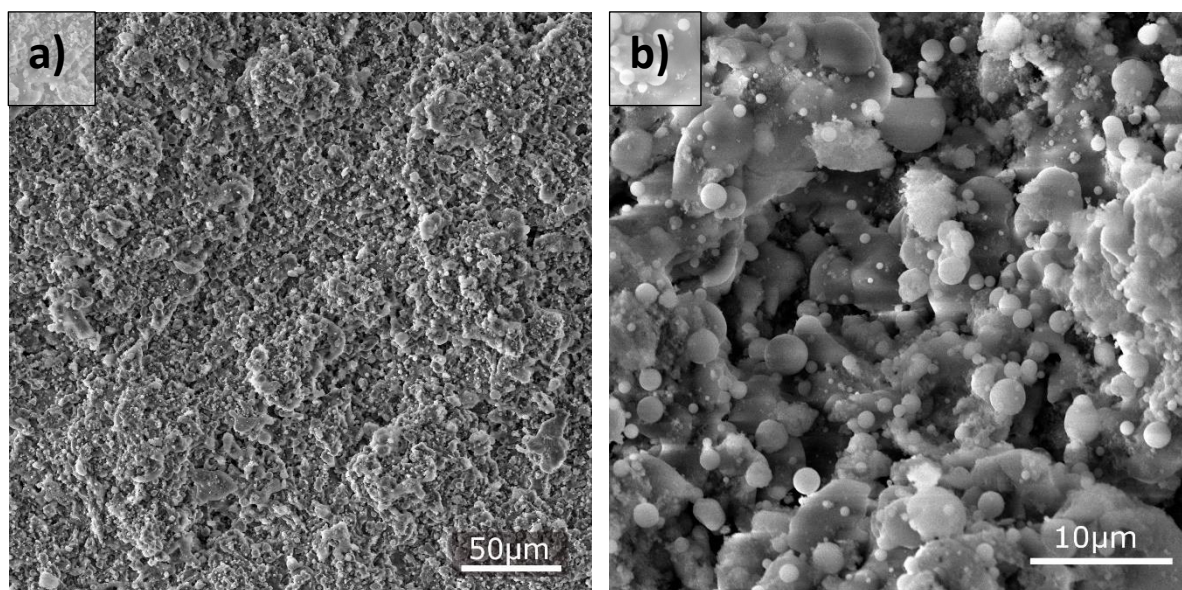
Obr. 28: Substrát Mg po předúpravě povrchu tryskáním



Obr. 29: Substrát Zn po předúpravě povrchu tryskáním

4.5.4.2 Charakterizace povlaku na bázi HA

Morfologie povrchu vzorků Mg a Zn povlakovaných HA vrstvou byla zkoumána pomocí SEM. Na povrchu HA povlaku nebyly detekovány žádné viditelné trhliny (*Obr. 30a*). Z morfologie povrchu je zřejmé, že došlo k vytvoření kompaktního HA povlaku, který kopíruje povrch substrátu. Na snímku (*Obr. 30 b*) pořízeném za většího zvětšení (4100×) lze pozorovat roztavené HA částice s lokálně distribuovanými neroztavenými HA částicemi sférického tvaru. Tento opakující se trend byl pozorován na obou materiálech bez ohledu na zvolený postup předúpravy vzorku před vlastním plazmatickým nástřikem.



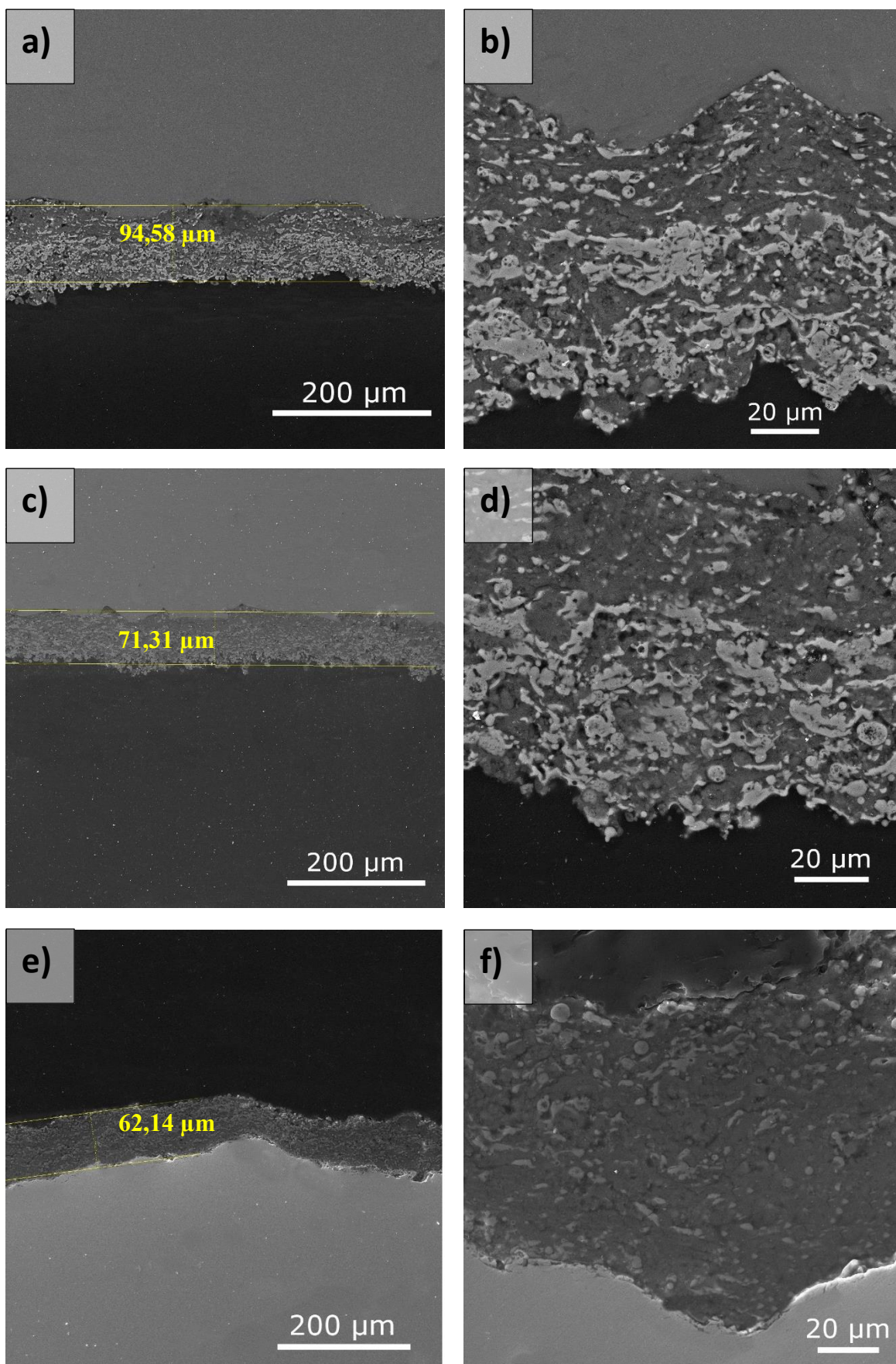
Obr. 30: Příklad morfologie povrchu HA povlaku vytvořeného na Mg substrátu (a) a jeho detailní zobrazení (b) SEM-SE

Tloušťka povlaku byla měřena pomocí obrazové analýzy ze snímků pořízených z řezů zkušebních vzorků s využitím elektronového mikroskopu. Průměrná tloušťka povlaku na vzorku Mg, který byl podroben předúpravě tryskáním a následnému elektrochemickému moření (MgE), se rovnala hodnotě $94,58 \pm 5 \mu\text{m}$ (*Obr. 31 a, b*). V případě vzorku Mg pouze po tryskání (MgT) činila tloušťka vrstvy HA $72,31 \pm 4 \mu\text{m}$ (*Obr. 31 c, d*).

U Zn byla před nástřikem HA suspenze zvolena předúprava tryskáním a připravený povlak dosahoval tloušťky $62,14 \pm 3 \mu\text{m}$ (*Obr. 31 e, f*).

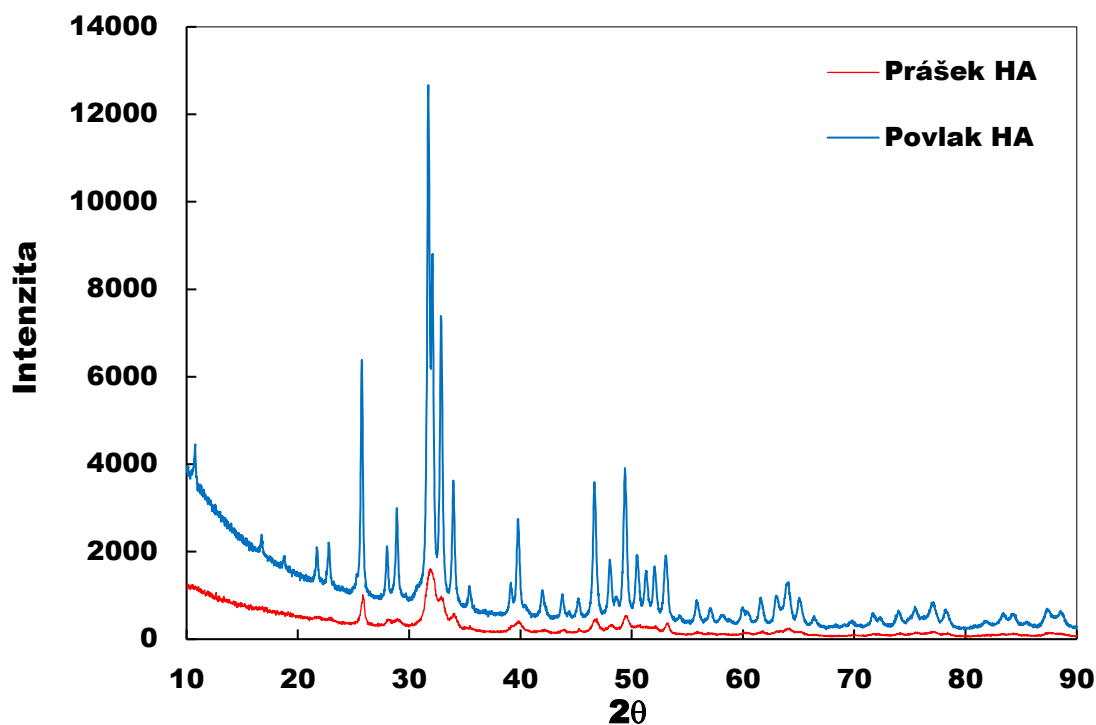
Zvolenou předúpravou vzorků Mg a Zn bylo dosaženo rozdílné hodnoty drsností, která úzce souvisí s dosaženou tloušťkou povlaku. Výsledky ukazují, že s rostoucí drsností narůstá rovněž tloušťka za stejných podmínek připravovaných povlaků [121].

Z jednotlivých snímků SEM HA povlaků v příčném řezu byla zkoumána jejich porozita. Ani při detailním zkoumání snímků nebyl ve vrstvě pozorován znatelný výskyt pórů, z čehož vyplývá, že po nástřiku HA suspenze na biodegradabilní substrát (Mg, Zn) byl získán neporézní a vysoce kompaktní HA povlak.



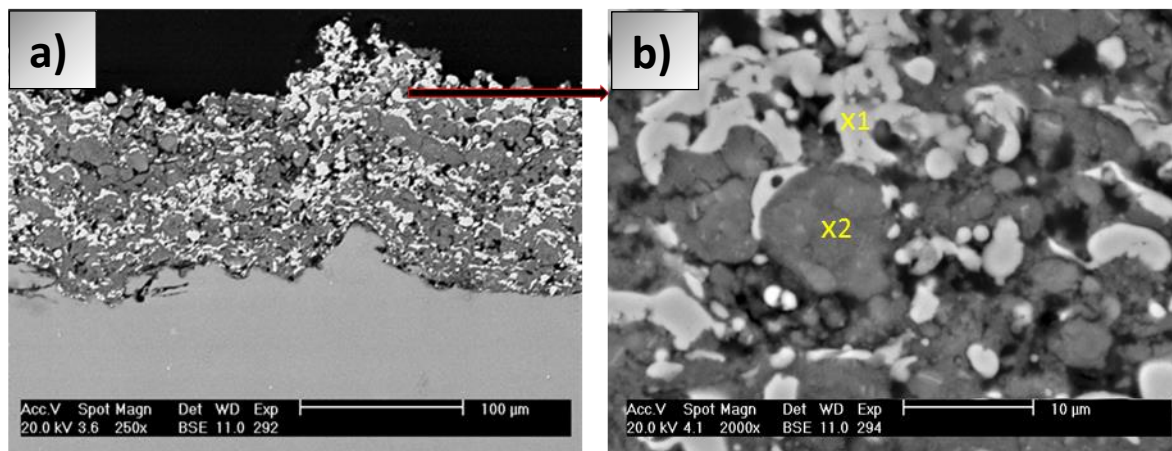
Obr. 31: Analýza tloušťky povlaků HA MgE (a, b) MgT (c, d) a ZnT (e, f) - SEM SE

Za pomoci rentgenové difrakce (RTG) byla provedena analýza fázového složení vytvořeného HA povlaku. V případě HA prášku, použitého pro tvorbu povlaku, RTG analýza fázového složení potvrdila přítomnost pouze jedné fáze – HA (bez stop dalších nežádoucích fází a nečistot). Při porovnání difrakčních spekter HA ve formě prášku a HA ve formě povlaku je možné pozorovat výrazný rozdíl intenzit píků HA. (Obr. 32).



Obr. 32: Difraktrogram z RTG analýzy HA povlaku a HA prášku

Z příčného řezu HA povlakem (Obr. 33 a) byla provedena analýza jeho chemického složení, která byla provedena na několika vyznačených místech (Obr. 33 b).



Obr. 33: Příčný řez HA povlakem a Mg substrátem (a) s označenými body lokální chemické mikro analýzy (b) SEM

Vyznačená místa x1 a x2 (Obr. 33 b) jsou charakteristická rozdílným chemickým složením, které se vyskytují v HA povlaku. Rozdíl ve stupních šedi je s největší pravděpodobností způsoben rozdílným obsahem Ca a poměrem Ca/P, jenž v případě „bílé“ fáze činil 1,69 a u „šedé“ pak 1,62. Obě tyto hodnoty se blíží ideálnímu stechiometrickému poměru Ca/P 1,67, který je typický pro HA. V „bílé“ fázi je obsaženo také větší množství Ca v porovnání s „šedou“ fází. Výsledky analýz jsou uvedeny v Tab. 20 a vyplývá z nich, že povlak se sestává ze tří základních prvků, kyslíku, fosforu a vápníku.

Tab. 20: Výsledky ze analýzy u vyznačených bodů na Obr. 33 - SEM / EDX

| Prvky | „Bílá fáze“ (x1) | | „Šedá fáze“ (x2) | |
|-------|------------------|-------|------------------|-------|
| | Wt. % | At. % | Wt. % | At. % |
| O | 53,62 | 72,31 | 57,17 | 75,04 |
| P | 17,21 | 11,98 | 16,31 | 11,06 |
| Ca | 29,17 | 15,71 | 26,52 | 13,9 |
| Ca/P* | 1,69 | | 1,62 | |

* POZN: vypočítaný poměr Ca/P z provedené analýzy chem. složení

4.5.5 Koroze biodegradabilních kovových materiálů

Hodnocení korozní degradace bylo provedeno na nepovlakovaných a povlakovaných vzorcích Mg a Zn. Na povlakovaných vzorcích byl před korozní zkouškou připraven HA povlak. Experimentální materiál byl vystaven dvěma agresivním korozním prostředím: (i) Hankovu roztoku a (ii) 0,9 % NaCl. Pozornost byla věnována zejména identifikaci korozního mechanismu vzorků v Hankově roztoku, který měl za cíl simulovat prostředí lidského těla. Roztok 0,9 % NaCl se díky vysokému obsahu chloridových iontů řadí mezi velmi agresivní korozní prostředí.

K hodnocení rychlosti koroze byla využita gravimetrická metoda a počítačová mikrotomografie. Po ukončení doby expozice korozní zkoušky byly vždy vzorky po vyjmutí z korozního prostředí zváženy a následně byly důkladně odstraněny veškeré produkty koroze (mechanicky a chemicky). Opětovně byla stanovena hmotnost jednotlivých vzorků Mg a Zn. Z naměřených hodnot byly vypočteny hmotnostní úbytky a proběhlo vyhodnocení mechanismu koroze. Ze závislosti měrného hmotnostního úbytku na době expozice byly určeny korozní rychlosti podle vzorce (Rov. 8). Tento pracovní postup gravimetrického měření korozní zkoušky byl dodržen pro povlakované i nepovlakované biodegradabilní materiály.

$$CR = \frac{m}{\rho \cdot S \cdot t} \quad (mm \cdot y^{-1}) \quad (8)$$

m – hmotnostní úbytek (g); S - plocha povrchu vzorku (mm^2); t - čas expozice (dny)

Hodnoty získané z gravimetrické analýzy byly v případě Mg porovnány s výsledky získanými pomocí mikro tomografie.







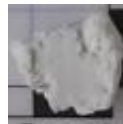







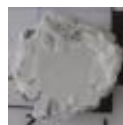


4.5.5.1 Koroze hořčíku

Z vizuálního hodnocení povrchu vzorků Mg a jejich následné dokumentace pomocí stereomikroskopu Olympus DSX 110 vyplývá, že charakter korozního napadení povlakovaných vzorků Mg se značně liší od koroze nepovlakovaného zkušební materiálu.

V případě nepovlakovaných vzorků dochází ke vzniku lokální koroze, jejichž iniciace byla přednostně pozorována na okrajích vzorků. Toto chování bylo způsobeno rozdílnou velikostí zrn Mg tyčí a značným množstvím dvojčat v deformované Mg struktuře, které se vyskytují zejména na okrajích vzorků. Zásadní vliv velikosti zrn Mg na korozní chování rovněž potvrzuje studie Han. G. a kol., který se ve své práci podrobně zabývá vlivem velikosti zrna čistého Mg na průběh důlkové a bodové koroze v Hankově roztoku [119].

















Na snímcích v *Tab. 21* jsou zobrazeny nepovlakované vzorky Mg před odstraněním korozních zplodin. Tyto stabilní korozní produkty vznikaly nejprve po obvodu v místě iniciace koroze, po delší době expozice došlo k celkovému pokrytí povrchu korozními zplodinami. Celistvá vrstva korozních produktů se na vzorcích Mg vytvořila v HR po pěti týdnech, zatímco v případě 0,9 % NaCl k tomuto výskytu došlo již po dvou týdnech. K viditelné změně velikosti a tvaru vzorku došlo v případě 0,9 % NaCl již po prvním týdnu expozice. U nepovlakovaných vzorků Mg v HR byla po čtvrtém týdnu v důsledku působení koroze pozorována rozměrová změna. Po odstranění korozních zplodin ze vzorků byl sledován skutečný rozsah korozní degradace

Tab. 21: Vzhled nepovlakovaných vzorků Mg v obou roztocích a před odstraněním korozních produktů

| čas | 1. týden | 2. týden | 3. týden | 4. týden | 5. týden | 6. týden | 7. týden | 8. týden |
|-------------------|---|---|---|---|---|--|---|---|
| 0,9 % NaCl |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Hank |  |  |  |  |  |  |  |  |
| | | | | | | | |  |

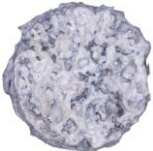





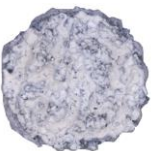





V *Tab. 22* jsou zobrazeny zkorodované nepovlakované vzorky Mg po expozici v HR. U těchto vzorků došlo ke vzniku bodové a důlkové koroze, která probíhala v podstatně větším rozsahu v 0,9 % NaCl než v HR. Se zvyšujícím časem expozice Mg v HR se iniciační korozní důlky prohlubovaly a koroze se posléze začala šířit i plošně směrem ke středu vzorku. Ze snímků vyplývá, že v případě koroze Mg v HR nedošlo ani po uplynutí doby 8 týdnů k celkové perforaci vzorku. V případě koroze v 0,9 % NaCl došlo po 14 dnech k průniku korozního důlku skrz vzorek Mg. Tento proces se opakoval na několika místech nepovlakovaných Mg vzorků, v některých případech došlo k propojení jednotlivých korozních důlků, což mělo za následek značný úbytek zkoumaného materiálu.

Tab. 22: Vzhled nepovlakovaných vzorků Mg v obou roztocích a po odstranění korozních produktů

| čas | 1. týden | 2. týden | 3. týden | 4. týden |
|------------|---|---|--|---|
| 0,9 % NaCl |  |  |  |  |
| čas | 5. týden | 6. týden | 7. týden | 8. týden |
| 0,9 % NaCl |  |  |  |  |
| čas | 1. týden | 2. týden | 3. týden | 4. týden |
| Hank |  |  |  |  |
| čas | 5. týden | 6. týden | 7. týden | 8. týden |
| Hank |  |  |  |  |
| 1,27 cm | | | | |

V Tab. 23 jsou postupně seřazeny snímky povlakovaných vzorků Mg s HA vrstvou, které byly exponovány v 0,9 % NaCl a HR. Na snímcích lze pozorovat vzhled jednotlivých vzorků před odstraněním korozních zplodin. Z vizuálního pozorování vyplývá, že korozní degradace povlakovaných vzorků Mg probíhala v porovnání s nepovlakovanými vzorky Mg odlišným způsobem. Povlakované vzorky Mg podléhají rovněž bodové korozi, která se ovšem po celém povrchu vzorků vyskytovala rovnoměrněji. Stabilní korozní produkty se vyskytovaly v místech iniciace koroze a s rostoucím časem se rozšířily po celé ploše vzorku.

Tab. 23: Vzhled vzorků Mg s nástřikem HA po korozní imerzní zkoušce v obou roztocích a před odstraněním korozních zplodin

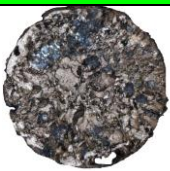

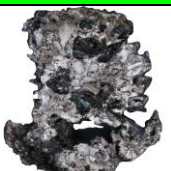
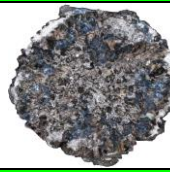
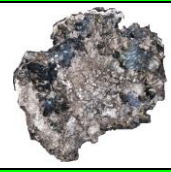
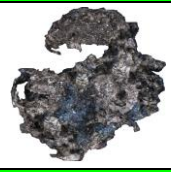
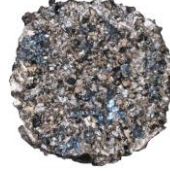
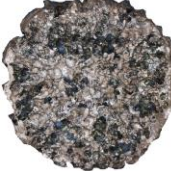
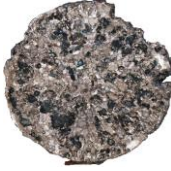
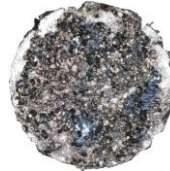

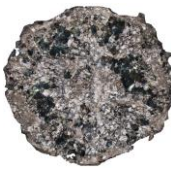
| čas | 1. týden | 4. týden | 8. týden |
|---|---|--|---|
| 0,9 % NaCl tryskání |  |  |  |
| čas | 1. týden | 4. týden | 8. týden |
| 0,9 % NaCl elektrochem. moření |  |  |  |
| čas | 1. týden | 4. týden | 8. týden |
| Hank tryskání |  |  |  |
| čas | 1. týden | 4. týden | 8. týden |
| Hank elektrochem. moření |  |  |  |
| 1,27 cm | | | |

Korozní degradace povlakovaných vzorků Mg neprobíhala v HR přednostně na okrajích vzorků Mg. K odlišnému typu korozního chování docházelo právě v důsledku nástřiku HA povlaku na Mg substrátu. Rozpad HA povlaku probíhal od středu vzorků Mg, kde byl po dobu expozice v korozním prostředí pozorován vznik prvních trhlin, které se šířily a v konečném stádiu vedly k celkovému rozpadu HA vrstvy. Na okrajích těchto vzorků byl povlak HA zachován i po delší expozičním čase v porovnání se středovou částí substrátu. Odlišný průběh koroze byl pozorován v případě korozní degradace v 0,9 % NaCl. Toto prostředí bylo pro vzorky s HA povlakem příliš agresivní a koroze probíhala ve velkém rozsahu, jak na okrajích, tak i ve středu vzorků.

Korozní degradace u povlakovaných vzorků Mg byla zkoumána v závislosti na způsobu předúpravy Mg substrátu: (i) tryskáním a (ii) tryskáním s následným elektrochemickým mořením. Z analýzy vyplývá, že různé způsoby předúprav neměly zásadní vliv na průběh a celkový charakter korozní degradace v HR ani v 0,9 % NaCl.

Vzhled vzorků po odstranění korozních zplodin včetně zbytkového povlaku HA lze pozorovat na snímcích v Tab. 24.

Tab. 24: Vzhled vzorků Mg s nástríkem HA po korozní imerzní zkoušce v obou roztocích a po odstranění korozních zplodin

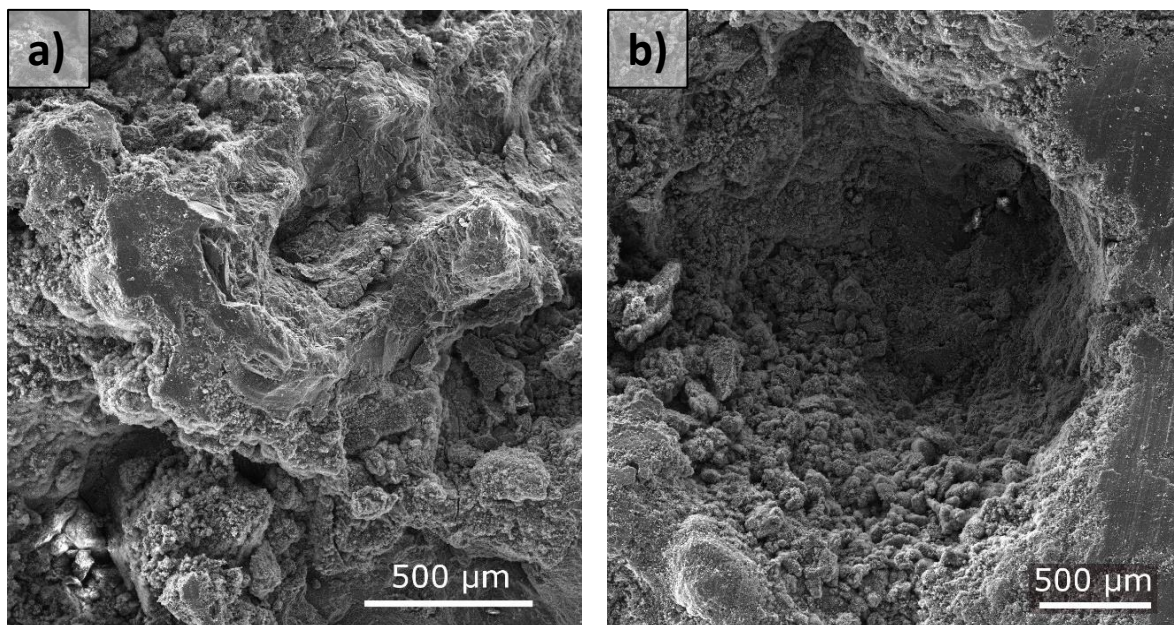
| čas | 1. týden | 4. týden | 8. týden |
|--------------------------------------|---|--|---|
| 0,9 % NaCl tryskání |  |  |  |
| čas | 1. týden | 4. týden | 8. týden |
| 0,9 % NaCl elektrochem. moření |  |  |  |
| čas | 1. týden | 4. týden | 8. týden |
| Hank tryskání |  |  |  |
| čas | 1. týden | 4. týden | 8. týden |
| Hank elektrochem. moření |  |  |  |
| 1,27 cm | | | |

Při porovnání vzhledu nepovlakovaných a povlakovaných vzorků Mg je zřejmé, že korozní zplodiny se přednostně tvořily v místě s výrazně větším korozním napadením. Díky této skutečnosti lze ještě před oplachem vzorků konstatovat, že se jedná o lokální korozní degradaci.

4.5.5.1.1 Mechanismus koroze

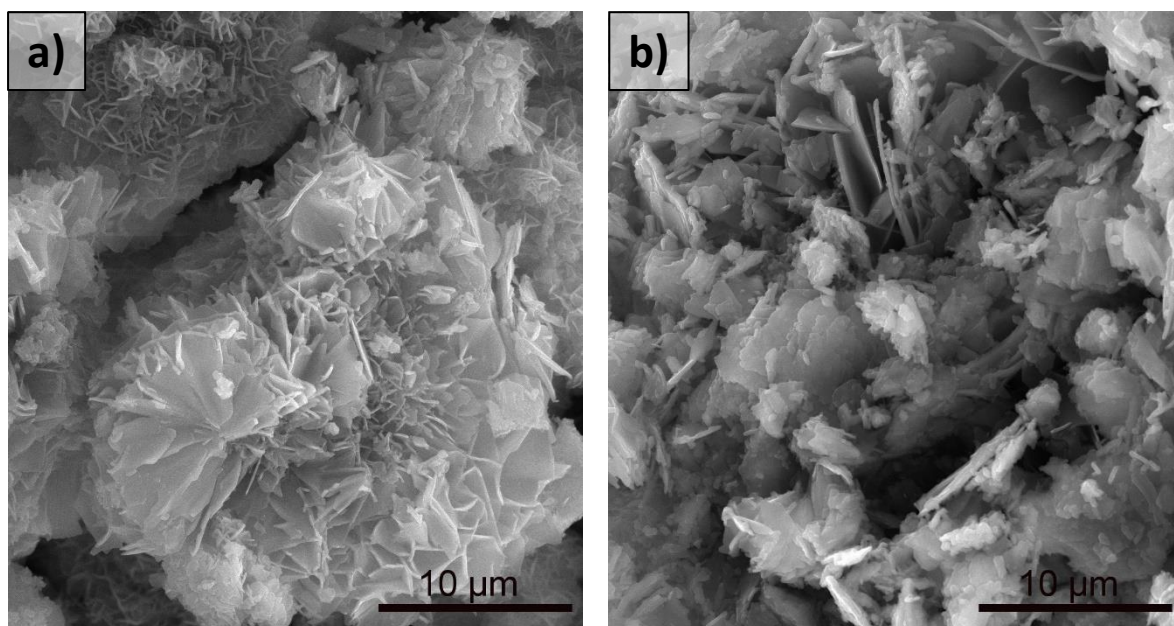
K určení mechanismu koroze povlakovaných a nepovlakovaných vzorků Mg bylo použito několika analytických metod. K dokumentaci struktury korozních zplodin a povrchu zkorodovaného vzorku byla vždy použita rastrovací elektronová mikroskopie.

Na Obr. 35a a Obr. 35b lze pozorovat značnou členitost povrchu vzorku Mg po expozici v HR a 0,9 % NaCl po 56 dnech expozice. Povrch obou vzorků byl celý pokryt korozními zplodinami. Vyšší členitost lze pozorovat u vzorků exponovaných v 0,9 % NaCl.



Obr. 35: Vzhled povrchu zkorodovaného nepovlakovaného vzorku Mg po 56 dnech expozice v HR: (a) a v 0,9 % NaCl (b) – SEM SE

K detailnímu pozorování morfologie korozních zplodin byly vybrány vzorky po 56 dnech expozice v obou korozních prostředích (*Obr. 34 a* a *Obr. 34 b*). Korozní zplodiny měly mikroporézní charakter a vyskytovaly se ve formě deskových krystalů.



Obr. 34: Morfologie korozních produktů na zkorodovaných nepovlakovaných vzorcích Mg po 56 dnech expozice v HR: (a) a v 0,9 % NaCl (b) – SEM SE

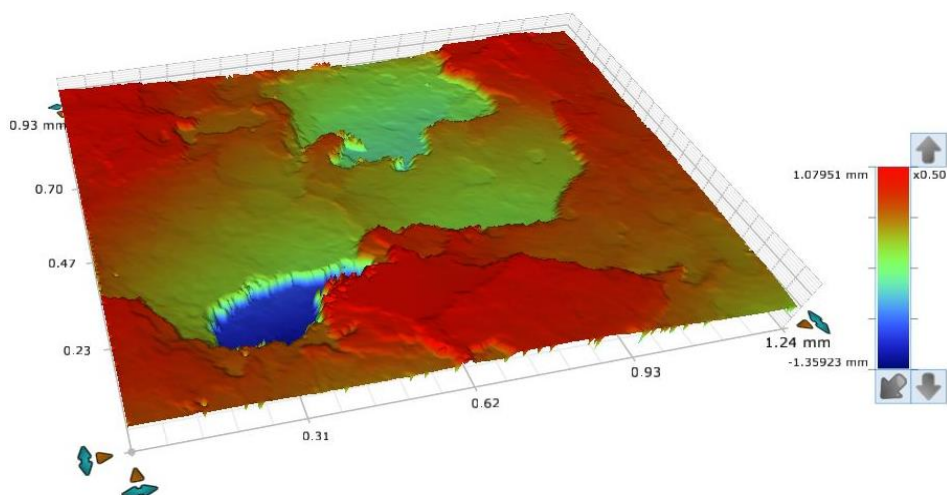
K vizualizaci hloubky korozního napadení bylo využito nedestruktivní techniky profilové analýzy, kde byly sledovány parametry drsnosti Ra a Rz. Z naměřených hodnot byla zjištěna průměrná hloubka korozního napadení. Naměřené hodnoty jednotlivých profilů povlakovaných a nepovlakovaných vzorků Mg jsou zobrazeny v Tab. 25. Grafické ukázky vybraných vzorků Mg je možné pozorovat na Obr. 36 – Obr. 38. Nejvyšší průměrná hloubka koroze po 56 dnech expozice v obou korozních prostředích byla naměřena u nepovlakovaných vzorků Mg.

Při porovnání číselných hodnot povlakovaných vzorků Mg po různých způsobech předúpravy bylo zjištěno, že hloubka koroze byla nižší v případě vzorků podrobených elektrochemickému moření.

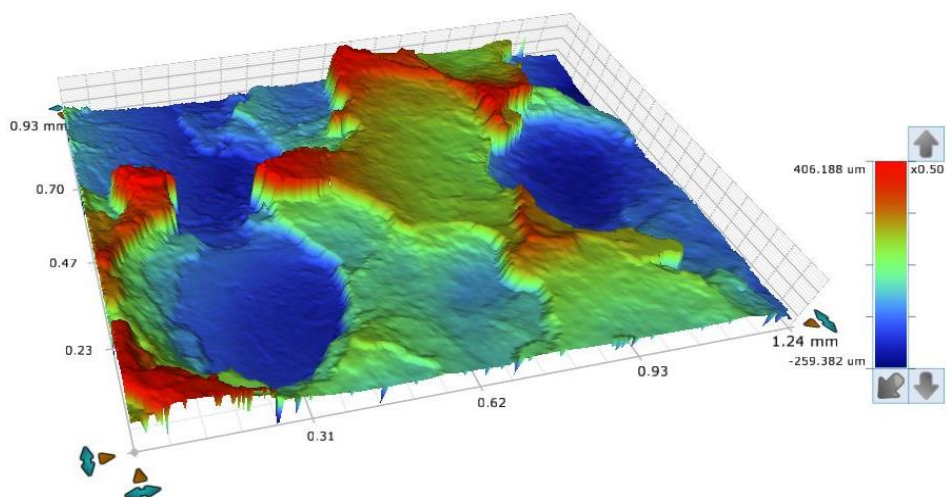
Tab. 25: Naměřené parametry drsnosti Mg lišící se dle zvoleného způsobu předúpravy po 56 dnech expozice v korozním prostředí

| Hořčík | Parametry drsnosti | | | |
|--|--------------------|---------|----------|----------|
| | Ra (μm) | Rz (μm) | Ssk (nm) | Sku (nm) |
| Mg (bez povlaku) v 0,9 % NaCl | 720,5 | 4540,2 | -0,54 | 5,43 |
| Mg (bez povlaku) v HR | 199,8 | 1649,5 | 1,40 | 7,21 |
| Mg (s povlakem HA) v 0,9 % NaCl tryskání | 122,6 | 645,8 | -0,07 | 1,95 |
| Mg (s povlakem HA) v HR tryskání | 256,0 | 1149,6 | 0,36 | 2,46 |
| Mg (s povlakem HA) v 0,9 % NaCl elektrochem. moření | 91,1 | 888,6 | 1,48 | 5,95 |
| Mg (s povlakem HA) v HR elektrochem. moření | 61,0 | 152,6 | 0,24 | 2,18 |

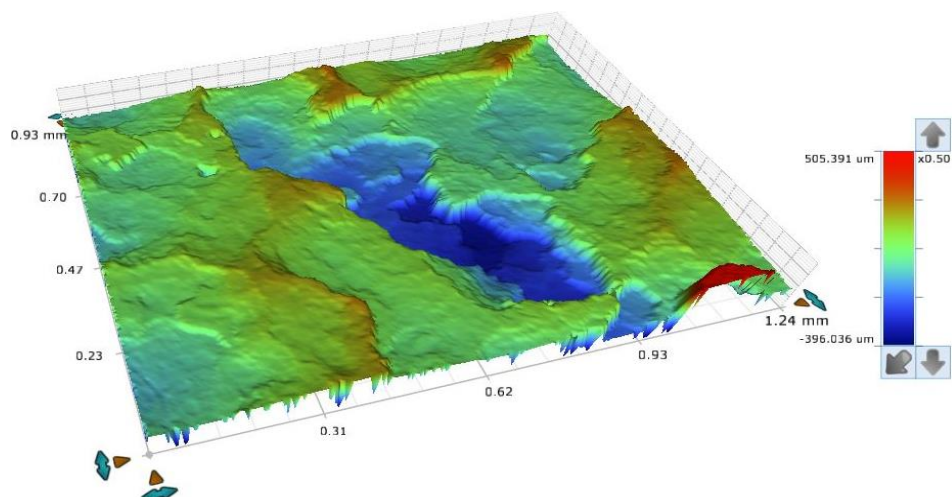
POZN: Ra – střední aritmetická drsnost; Rz – největší výška profilu; Ssk – šikmost; Sku – špičatost



Obr. 36: Povrch nepovlakovaného vzorku Mg po 56 dnech expozice v HR



Obr. 37: Povrch otryskaného povlakovaného vzorku Mg po 56 dnech expozice v HR



Obr. 38: Povrch povlakovaného vzorku Mg podrobenému elektrochemickému moření po 56 dnech expozice v HR

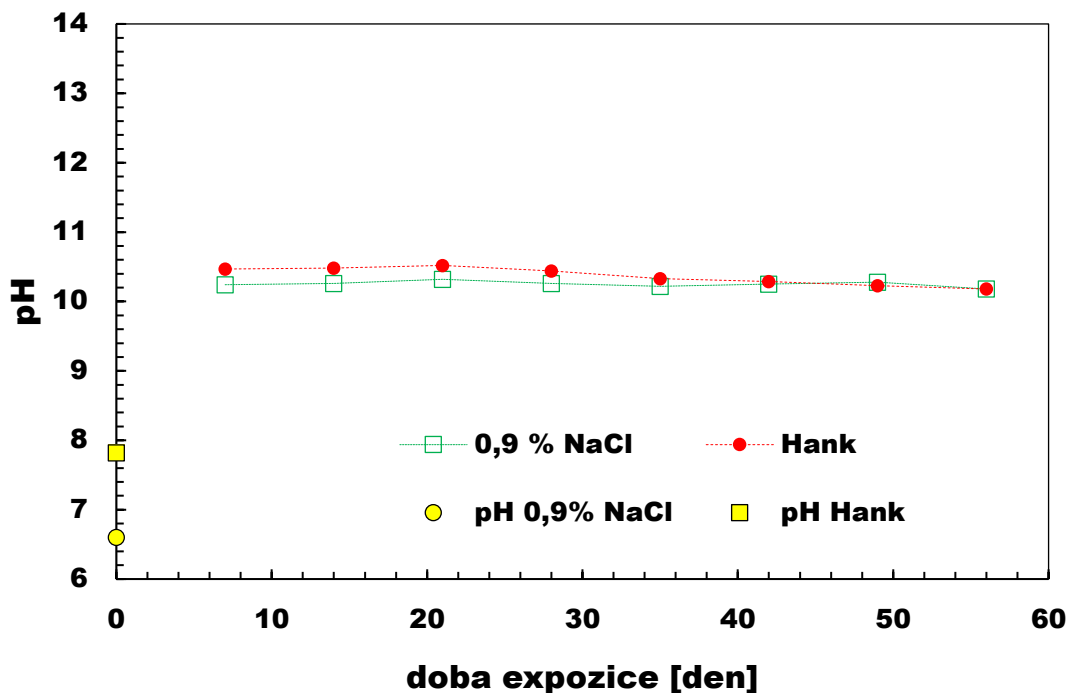
4.5.5.1.2 Změna pH v korozním prostředí

V obou korozních prostředích byly stanoveny hodnoty pH nepovlakovaných a povlakovaných vzorků Mg. Grafické vyjádření naměřených hodnot pH je na *Obr. 39*. Výsledky analýzy pH u povlakovaných vzorků jsou vyznačeny na *Obr. 40*.

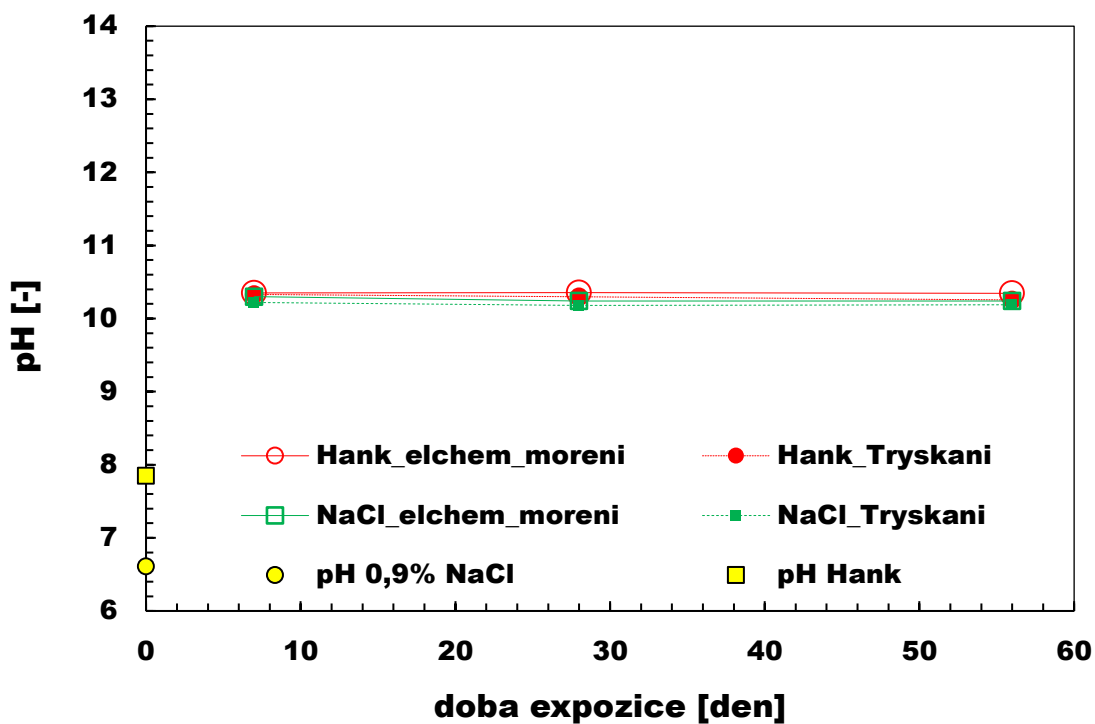
Počáteční pH v HR se blížilo k hodnotě pH krevní plazmy. Z grafu je patrné, že během imerzní zkoušky v HR docházelo z počátku k prudkému nárůstu pH. Po 7 dnech expozice se nárůst pH stabilizoval a dále již nedocházelo k jeho výraznému nárůstu. Vlivem rozdílné předúpravy povlakovaných vzorků Mg nedošlo k výraznému ovlivnění hodnot pH (*Obr. 40*).

Naměřené hodnoty pH čistého Mg v prostředí 0,9 % NaCl se pohybovaly v rozsahu 6,6 – 10,17 a v HR byly naměřeny hodnoty v rozsahu 7,82 – 10,21. V případě povlakovaných vzorků Mg se hodnoty pH dle způsobu předúpravy lišily. Hodnota pH u povlakovaných vzorků Mg po použití elektrochemického moření s následným nástřikem HA suspenze se v 0,9 % NaCl pohybovala v rozmezí 6,61 – 10,24 a v HR mezi 7,82 – 10,35. Vzorky Mg s HA povlakem

po použití konvenčního tryskání Al_2O_3 dosahovaly po korozi v 0,9 % NaCl hodnot pH 6,61 – 10,19 a v HR rozmezí 7,82 – 10,26.



Obr. 39: Závislost naměřených hodnot pH u nepovlakovaných vzorků Mg na době expozice v rozdílných korozních prostředích: (i) 0,9 % NaCl, (ii) HR

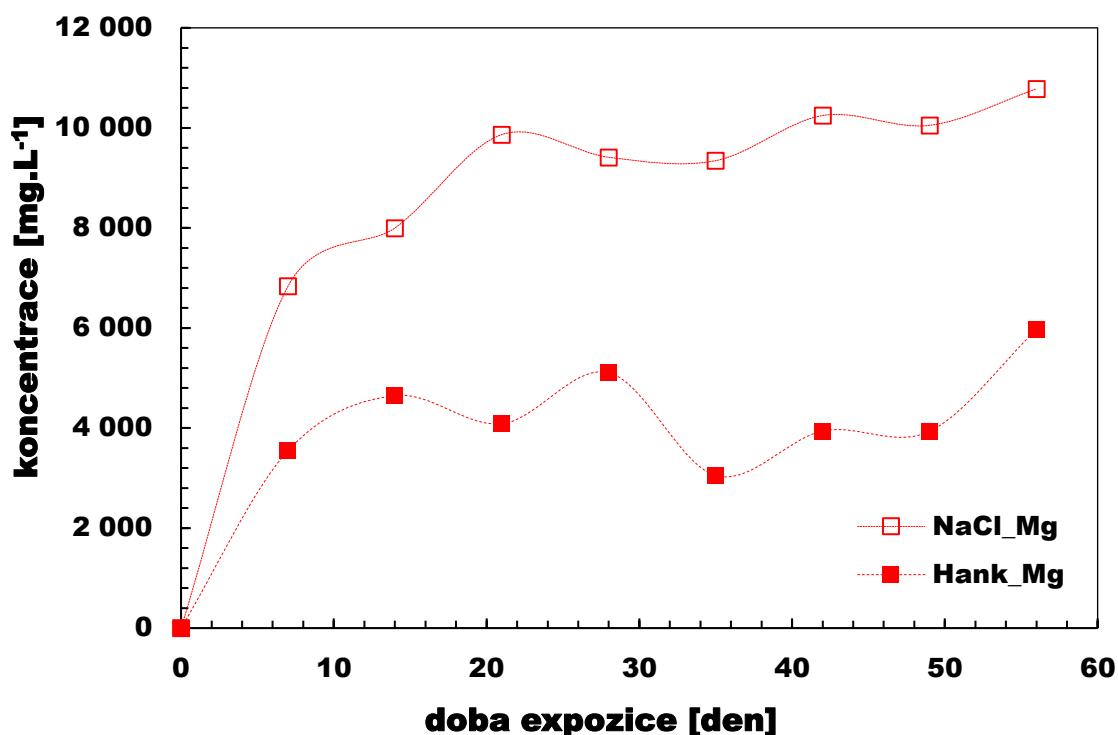


Obr. 40: Závislost naměřených hodnot pH vzorků Mg s povlakem HA – na době expozice v rozdílných korozních prostředích: (i) 0,9 % NaCl, (ii) HR

4.5.5.1.3 ICP OES analýza uvolněných prvků

Množství uvolněných prvků (Mg, Ca a P) během korozní degradace nepovlakovaných a povlakovaných vzorků Mg bylo analyzováno pomocí metody optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP OES) na přístroji Thermo Scientific iCAP 6500 Duo při vlnové délce 280,27 nm. V případě nepovlakovaných vzorků Mg a Zn bylo měření provedeno po uplynutí doby expozice (7-56 dnů) ve 0,9 % NaCl v HR. Ze získaných výsledků byla vytvořena grafická závislost doby expozice na koncentraci jednotlivých prvků v daném korozním prostředí.

Grafické vyjádření naměřených hodnot uvolněného Mg pro nepovlakované vzorky Mg je na Obr. 41. Dle naměřených výsledků došlo k nejprudšímu nárůstu koncentrace Mg v obou korozních prostředích během 7 dní expozice. Větší množství Mg bylo detekováno v prostředí 0,9 % NaCl, kde byla naměřena téměř dvojnásobná koncentrace Mg v porovnání s HR.



Obr. 41: Závislost naměřených hodnot koncentrace Mg u nepovlakovaných vzorků Mg na době expozice v rozdílných korozních prostředích: (i) HR a (ii) 0,9 % NaCl

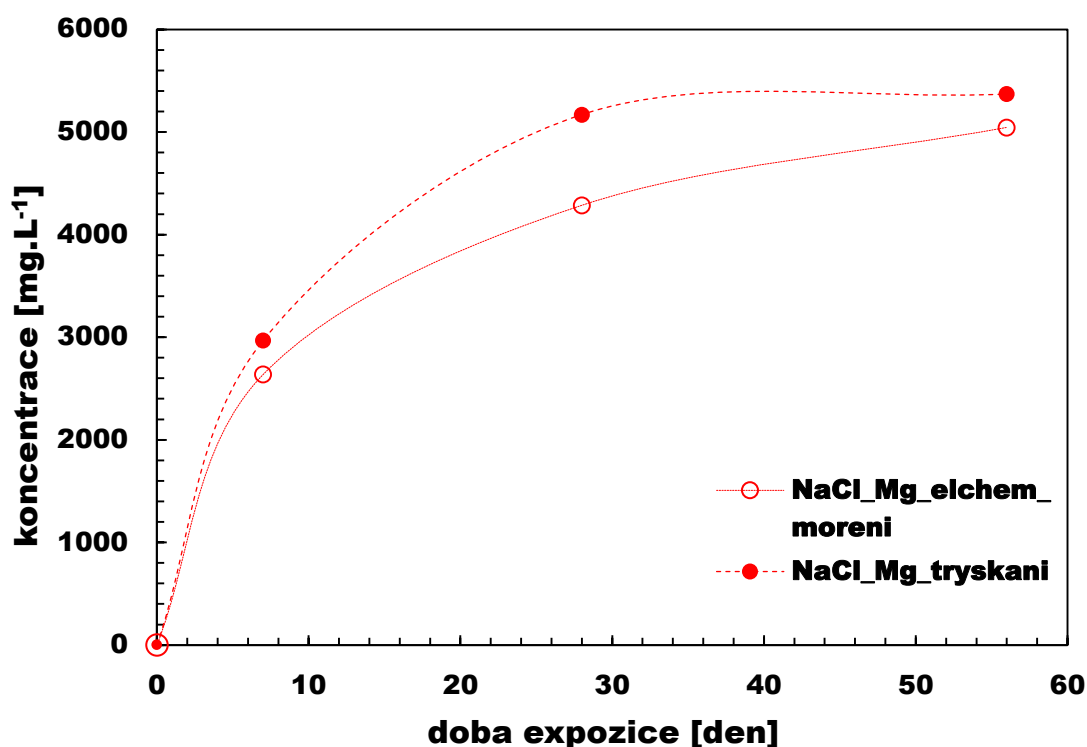
U vzorků Mg s HA povlakem byla analýza ICP OES provedena pro uvolněný Mg a dále rozšířena o určení množství prvků Ca a P. Analýza povlakovaných vzorků Mg byla provedena opět na přístroji ICP OES při vlnové délce 280,27 nm pro Ca při vlnové délce 393,36 nm a v případě P se jednalo o vlnovou délku 216,318 nm.

V závislosti na době expozice výsledky ukazovaly podstatně nižší uvolňování Mg v HR než v případě nepovlakovaných vzorků.

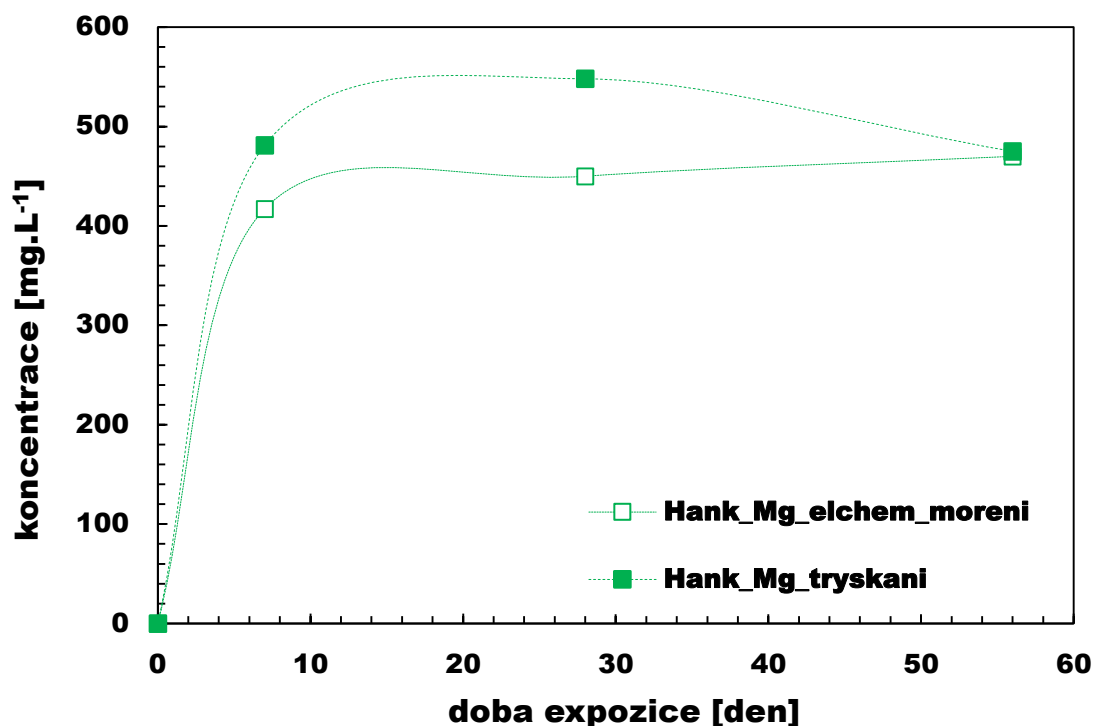
Dále byly podle zvolené předúpravy Mg před nástřikem HA porovnány naměřené hodnoty koncentrací prvků (Mg, Ca, P). Výsledky naměřených hodnot uvolněného Mg v obou korozních prostředích pro povlakované vzorky Mg lze nalézt na Obr. 42. a Obr. 43.

Během analýzy vzorků byla pozorována podobná tendence růstu koncentrace Mg jako u nepovlakovaných vzorků, ale v podstatně nižším rozsahu. K prudšímu nárůstu množství uvolněného Mg došlo během prvních 7 dní a dále již růst Mg probíhal postupně a rovnoměrně v obou korozních prostředích.

V expozičním prostředí 0,9 % NaCl a HR byl zjištěn vliv předúpravy povrchu vzorků Mg před nástřikem HA, kdy po elektrochemickém moření Mg vzorků docházelo k nižšímu uvolňování Mg do obou korozních prostředí než za použití předúpravy konvenčním mechanickým tryskáním Al_2O_3 .

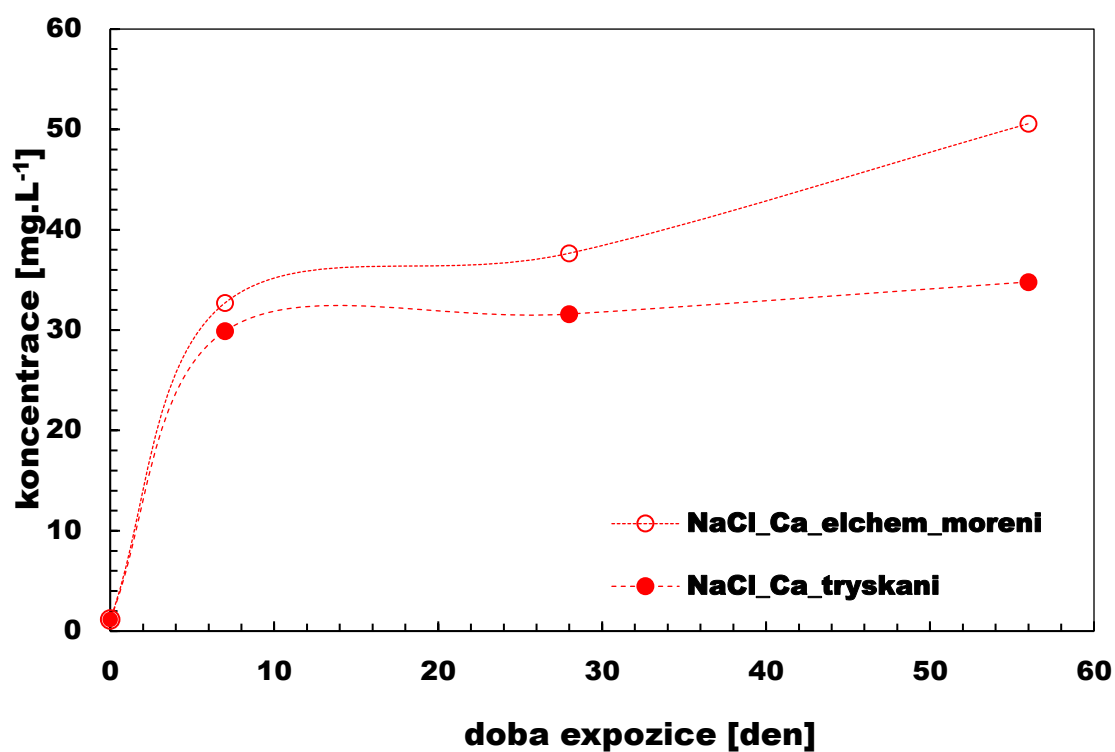


Obr. 42: Grafická závislost naměřených hodnot koncentrace Mg u povlakovaných vzorků Mg na době expozice v 0,9 % NaCl pro rozdílné způsoby předúpravy povrchu

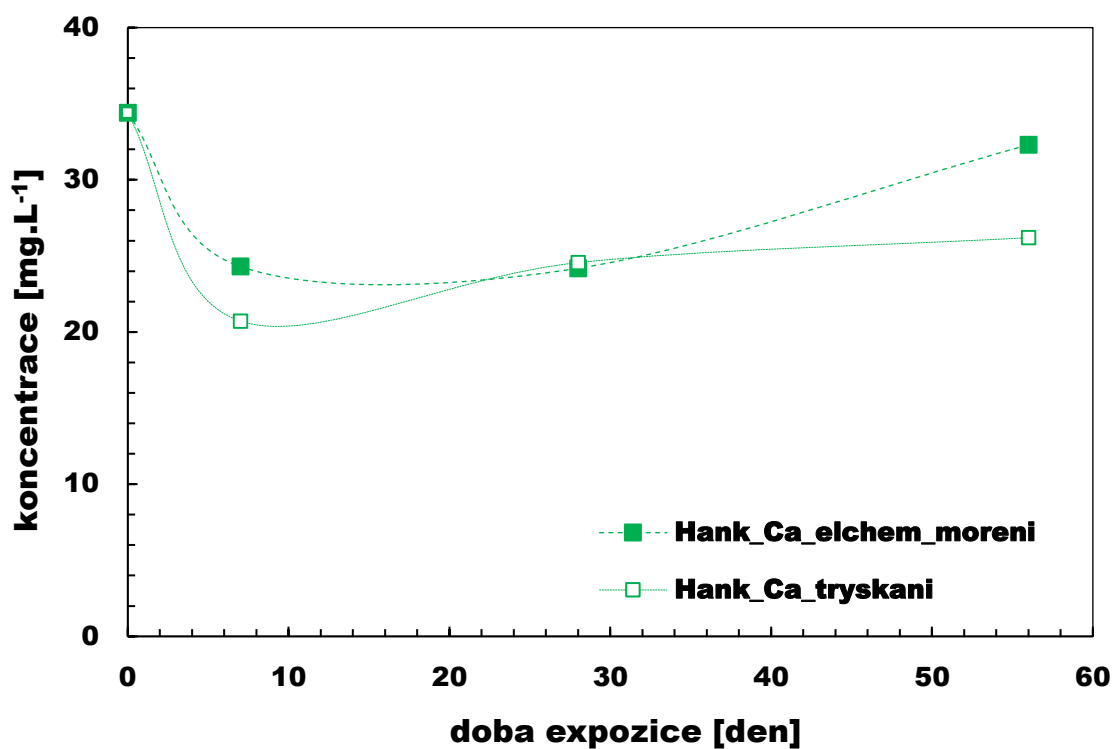


Obr. 43: Grafická závislost naměřených hodnot koncentrace Mg u povlakovaných vzorků Mg na době expozice v HR pro rozdílné způsoby předúpravy povrchu

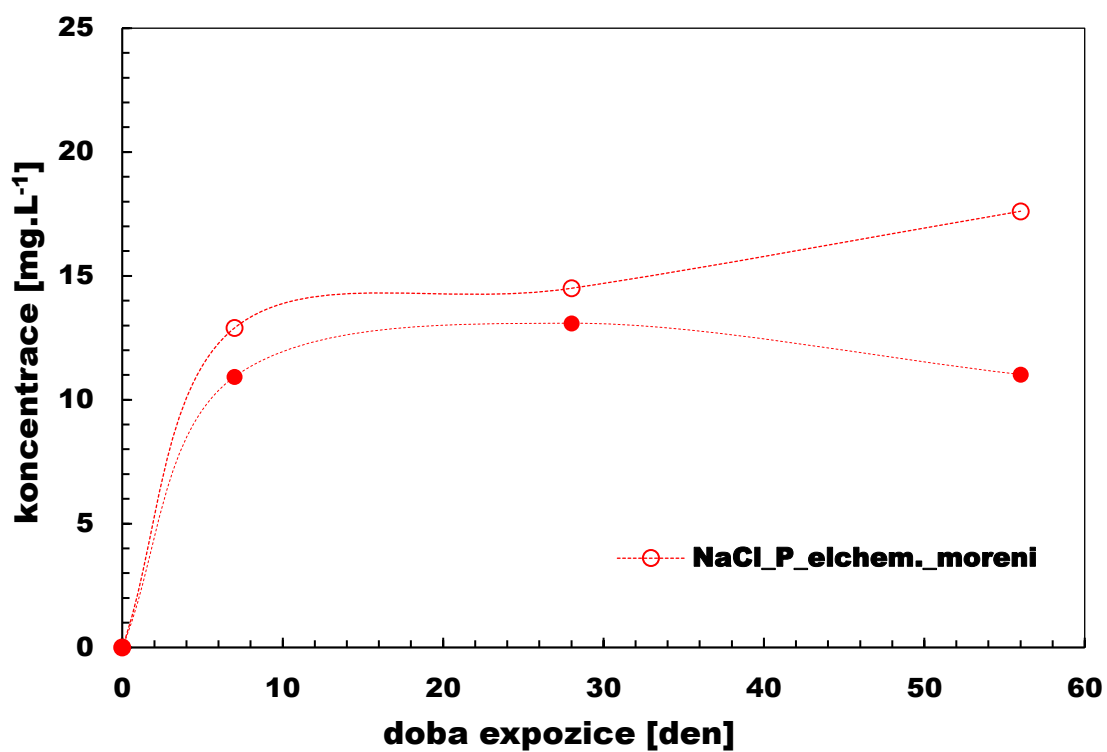
Měření uvolněného množství (i) Ca a (ii) P ukázala, že během korozní degradace povlakovaných vzorků Mg v HR došlo během 7 dní experimentu k poklesu Ca (Obr. 44) i P (Obr. 45). Tyto chemické prvky se dle chemického složení vyskytují již od počátku v HR. Prvotní pokles a následný nárůst koncentrace Ca a P byl pozorován nezávisle na způsobu předúpravy povrchu Mg vzorků před nástřikem HA ze suspenze. Způsob uvolňování Ca a P do HR roztoku byl rovněž potvrzen výsledky získanými z měření korozní degradace povlakovaných vzorků Mg v 0,9 % NaCl (Obr. 46, Obr. 47).



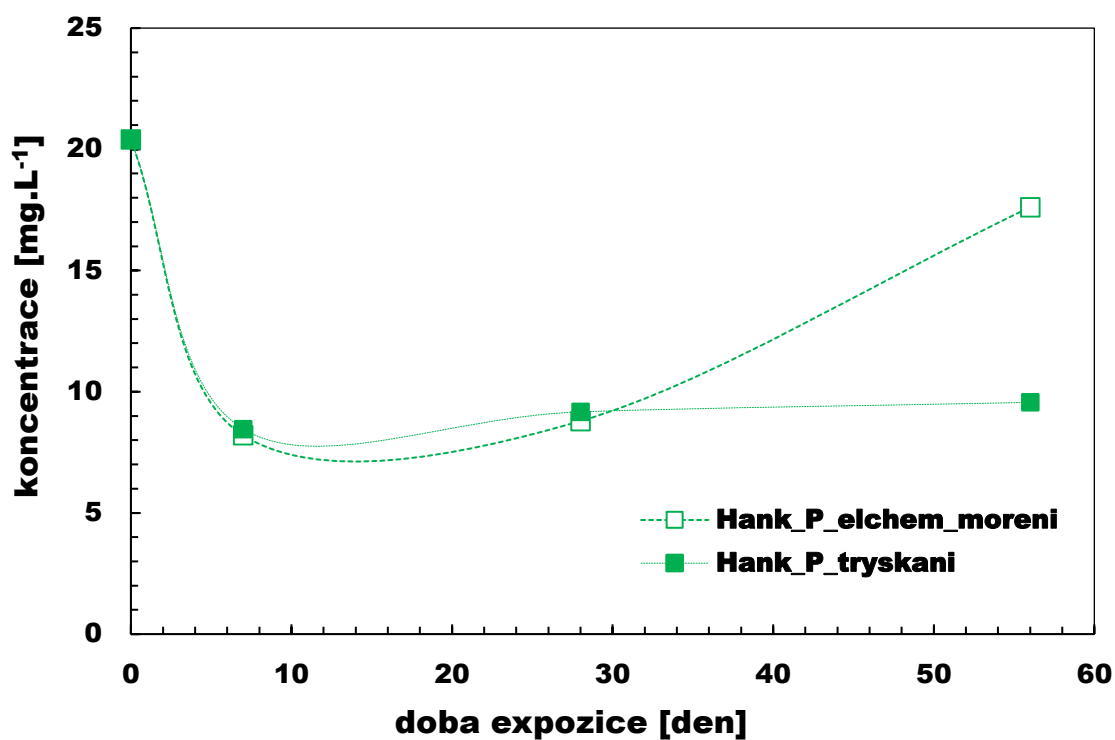
Obr. 44: Grafická závislost naměřených hodnot koncentrace Ca u povlakovaných vzorků Mg na době expozice v 0,9 % NaCl pro rozdílné způsoby předúpravy povrchu



Obr. 45: Grafická závislost naměřených hodnot koncentrace Ca u povlakovaných vzorků Mg na době expozice v HR pro rozdílné způsoby předúpravy povrchu



Obr. 46: Grafická závislost naměřených hodnot koncentrace P u povlakovaných vzorků Mg na době expozice v 0,9 % $NaCl$ pro dva způsoby předúpravy

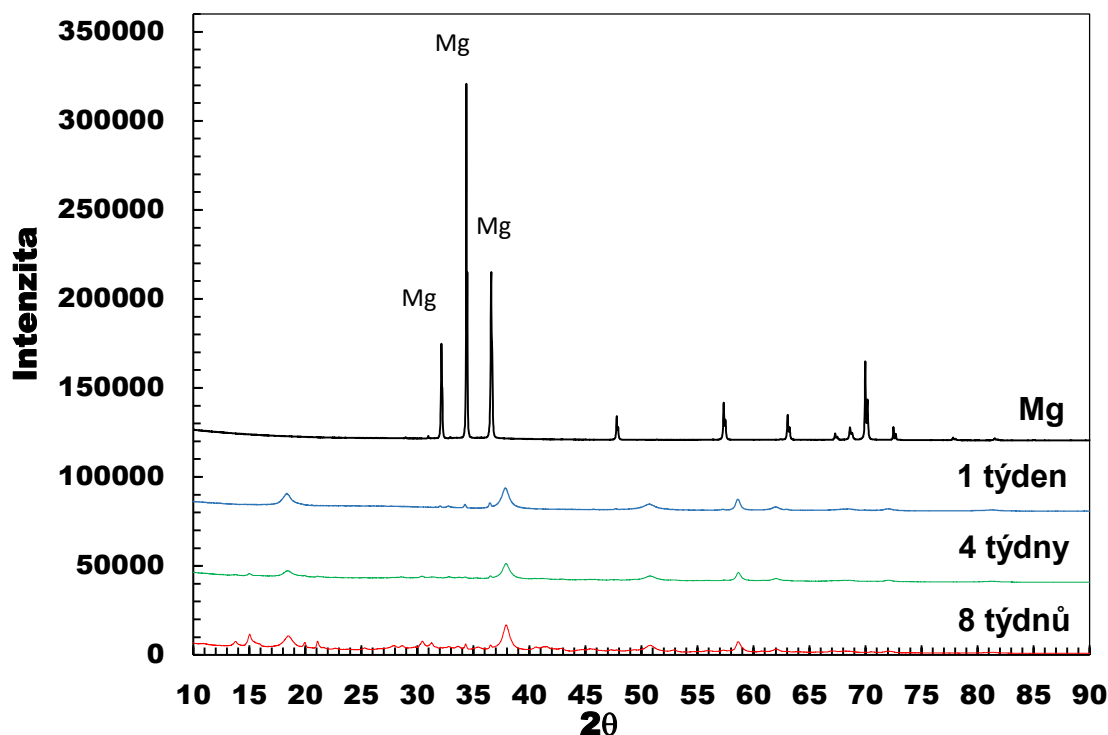


Obr. 47: Grafická závislost naměřených hodnot koncentrace P u povlakovaných vzorků Mg na době expozice v HR pro rozdílné způsoby předúpravy povrchu

4.5.5.1.4 Analýza korozních produktů pomocí rentgenové difrakce

Ke zjištění fázového složení korozních produktů byla použita metoda rentgenové difrakce (RTG). Měření bylo uskutečněno pro všechny časy imerzní zkoušky a krystalografické struktury byly identifikovány a modelovány za použití databáze PDF2 a ICSD.

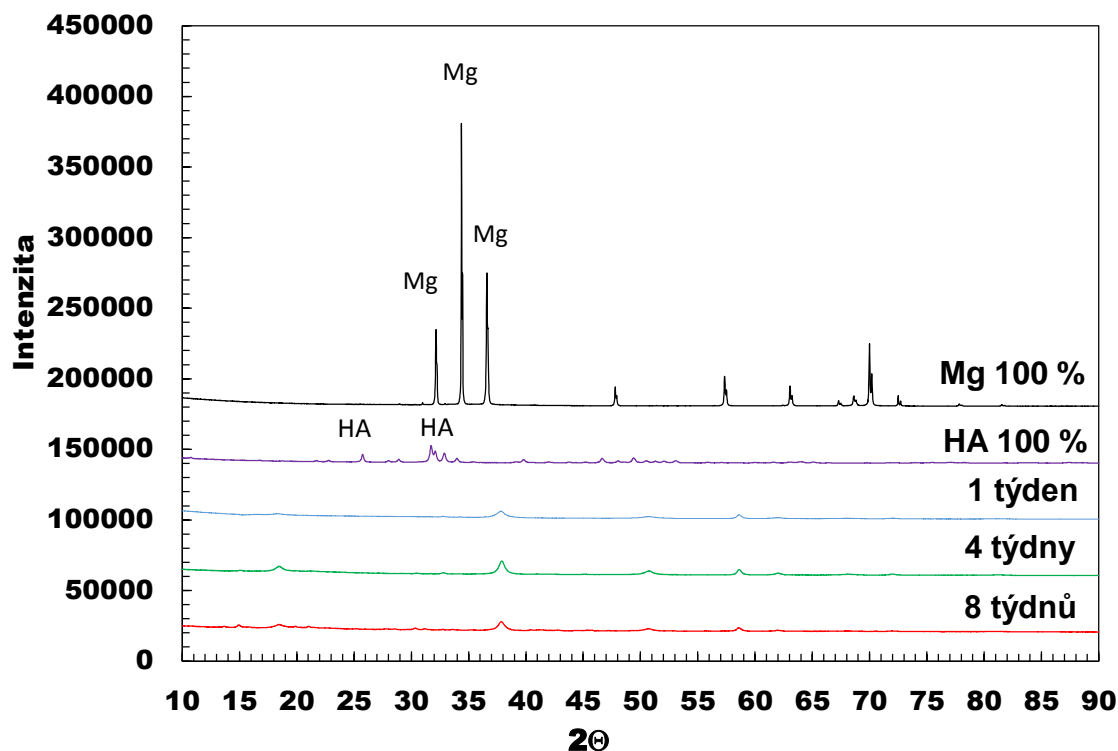
V prostředí 0,9 % NaCl, byla vrstva korozních zplodin složena pouze z $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Výsledky ukázaly, že v závislosti na času expozice v HR docházelo u nepovlakovaných vzorků Mg k úbytku Mg matrice a zároveň k nárůstu množství $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Obr. 48). Po prvním týdnu expozice nepovlakovaného Mg v HR se na povrchu vzorku vytvořila již celistvá vrstva korozních produktů, která byla složena ze 48,6 % Mg a 51,4 % $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Po čtyřech týdnech se dále na povrchu Mg po expozici v HR kromě $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (83 %) vytvořily uhličitany ve formě $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (17 %). Jejich množství narůstalo v závislosti na čase a po osmi týdnech byly analyzovány korozní zplodiny, které byly složeny ze 77 % $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a (23 %) $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.



Obr. 48: Difraktrogram z RTG analýzy korozních zplodin nepovlakovaných vzorků Mg exponovaných v HR

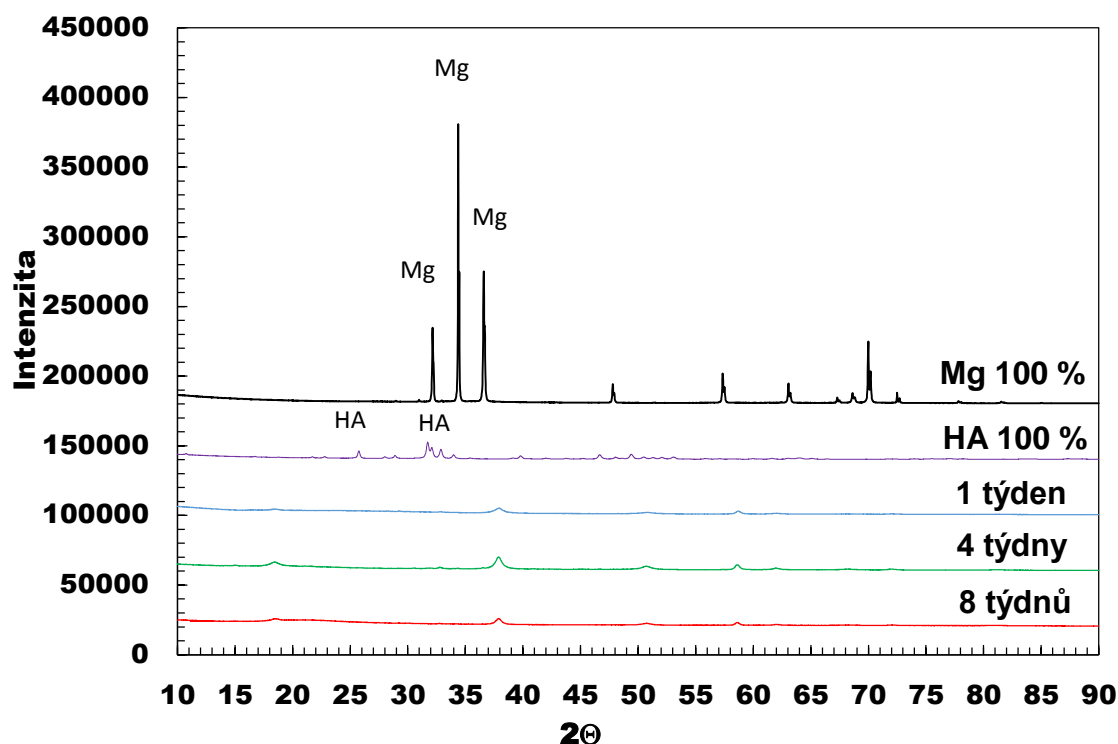
Z analýzy RTG vzorků Mg (předúprava tryskáním) vyplývá, že během korozní degradace povlakovaných vzorků Mg v prostředí 0,9 % NaCl se produkty koroze skládaly pouze z $\text{Mg}(\text{OH})_2$. V případě koroze povlakovaných vzorků Mg v HR (Obr. 49) lze pozorovat, že po 7 dnech expozice v HR se u vzorků Mg s HA vytvářely korozní zplodiny na bázi $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Po uplynutí 28 dní expozice v HR se na povlakovaných vzorcích Mg kromě $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (55,7 %) začaly vytvářet uhličitany ve formě $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (25,3 %, ICSD č. 920) a $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (19 %, ICSD No. 10404), jejichž množství v závislosti na čase rostlo. Po osmi týdnech se fázové složení po expozici Mg v HR rovnalo $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (35,5 %), $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (35,5 %), $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (19 %, ICSD No. 10404), jejichž množství v závislosti na čase rostlo.

4H₂O (35 %), CaMg(CO₃)₂ (29,5 %). Výrazný vliv předúpravy na chemické složení korozních zplodin v korozní vrstvě nebyl pozorován.



Obr. 49: RTG difraktrogram korozních zplodin u HA povlakovaných Mg vzorků (předúprava tryskání Al₂O₃) exponovaných v HR

Fázové složení po použití tryskání pomocí Al₂O₃, nebo kombinace tryskání a elektrochemického moření (Obr. 50) se lišilo pouze minimálně. V prostředí 0,9 % NaCl byla vytvořena celistvá vrstva korozních produktů složená pouze z jedné fáze Mg(OH)₂. V případě koroze Mg s HA povlakem bylo naměřeno po 7 dnech expozice v HR pouze jedna fáze Mg(OH)₂. Po čtyřech týdnech imerzní zkoušky byla na povrchu Mg pozorována tvorba uhličitánů ve formě Mg₅(CO₃)₄(OH)₂ · 4H₂O (23,9 %) a CaMg(CO₃)₂ (16,2 %), jejichž množství v závislosti na čase rostlo. Po osmi týdnech v HR bylo chemické složení korozních produktů: Mg(OH)₂ (41,9 %), Mg₅(CO₃)₄(OH)₂ · 4H₂O a (31,7 %), CaMg(CO₃)₂ (26,4 %).



Obr. 50: RTG difraktogram korozních zplodin u HA povlakovaných Mg vzorků (předúprava elektrochemické moření) exponovaných v HR

4.5.5.1.5 Analýza korozních produktů pomocí rastrovací elektronové mikroskopie


Chemické složení korozních produktů vytvořených na povrchu vzorků Mg bylo zkoumáno pomocí rastrovací elektronové mikroskopie s EDX analyzátozem (SEM/EDX), kdy byla provedena plošná analýza jednotlivých povrchů v závislosti na čase expozice.

Z pozorování vyplývá, že korozní vrstva, která se vytvořila na čistém nepovlakovaném Mg po korozi v HR, se skládala z Mg a O_2 , které tvořily majoritní část korozních zplodin čistého Mg. V nepatrném množství se zde vyskytovaly ještě prvky Ca a P. Chemické složení korozních zplodin u nepovlakovaných vzorků Mg po 7 a 56 dnech expozice v HR lze nalézt v Tab. 26. Z analýzy vyplývá, že chemické složení korozních zplodin nepovlakovaných vzorků se nepatrně liší. Z této skutečnosti vyplývá, že stabilní korozní produkty se na povrchu Mg vytvořily již po 7 dnech expozice a dále se měnilo pouze množství korozních zplodin, nikoliv jejich chemické složení.

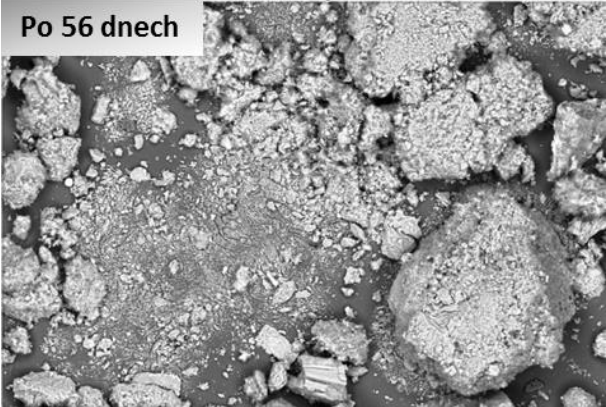
Tab. 26: Mikrostruktura povrchu a analýza chemického složení nepovlakovaných vzorků Mg po 7 a 56 dnech expozice – SEM/EDX

| Prvky | Doba expozice | | | |
|-----------|---------------|-------|-------------|-------|
| | Po 7 dnech | | Po 56 dnech | |
| | Wt. % | At. % | Wt. % | At. % |
| O | 55,62 | 65,65 | 57,16 | 67,12 |
| Mg | 43,76 | 33,99 | 41,8 | 32,3 |
| Ca | 0,33 | 0,22 | 0,64 | 0,39 |
| P | 0,29 | 0,14 | 0,3 | 0,18 |

Po 7 dnech



Po 56 dnech



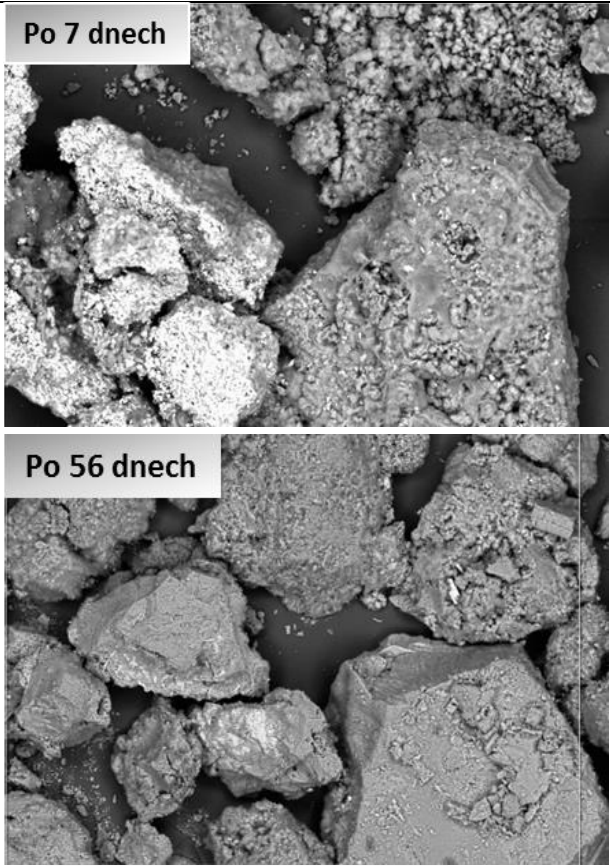
500 μm

Chemické složení korozních produktů, které se v průběhu koroze vytvořily na povrchu Mg vzorků s HA povlakem, je v Tab. 27. Vrstva korozních zplodin na povlakovaných Mg vzorcích se skládala z O₂, Mg, Si, P a z velké části z Ca.

V porovnání s dílčí dobou expozice povlakovaných Mg vzorků s HA v HR byl zjištěn významný rozdíl ve složení korozních zplodin. Po 7 dnech expozice dochází s největší pravděpodobností k vysrážení Ca a P z roztoku na povrch zkušební vzorku. Po delší expozici se dané prvky opět uvolňovaly do korozního prostředí. V souladu s předchozím se po delší době expozice vyskytují korozní zplodiny s identickým chemickým složením jako v případě nepovlakovaných vzorků Mg.

Tab. 27: Mikrostruktura povrchu a analýza chemického složení povlakovaných Mg vzorků s HA povlakem po 7 a 56 dnech expozice – SEM/EDX

| Prvky | Doba expozice | | | |
|-----------|---------------|-------|-------------|-------|
| | Po 7 dnech | | Po 56 dnech | |
| | Wt. % | At. % | Wt. % | At. % |
| O | 51,2 | 65,23 | 53,77 | 64,11 |
| Mg | 27,52 | 23,75 | 44,97 | 35,26 |
| P | 5,95 | 3,91 | 0,28 | 0,17 |
| Ca | 14,33 | 7,29 | 0,98 | 0,47 |



Po 7 dnech

Po 56 dnech

500 μm

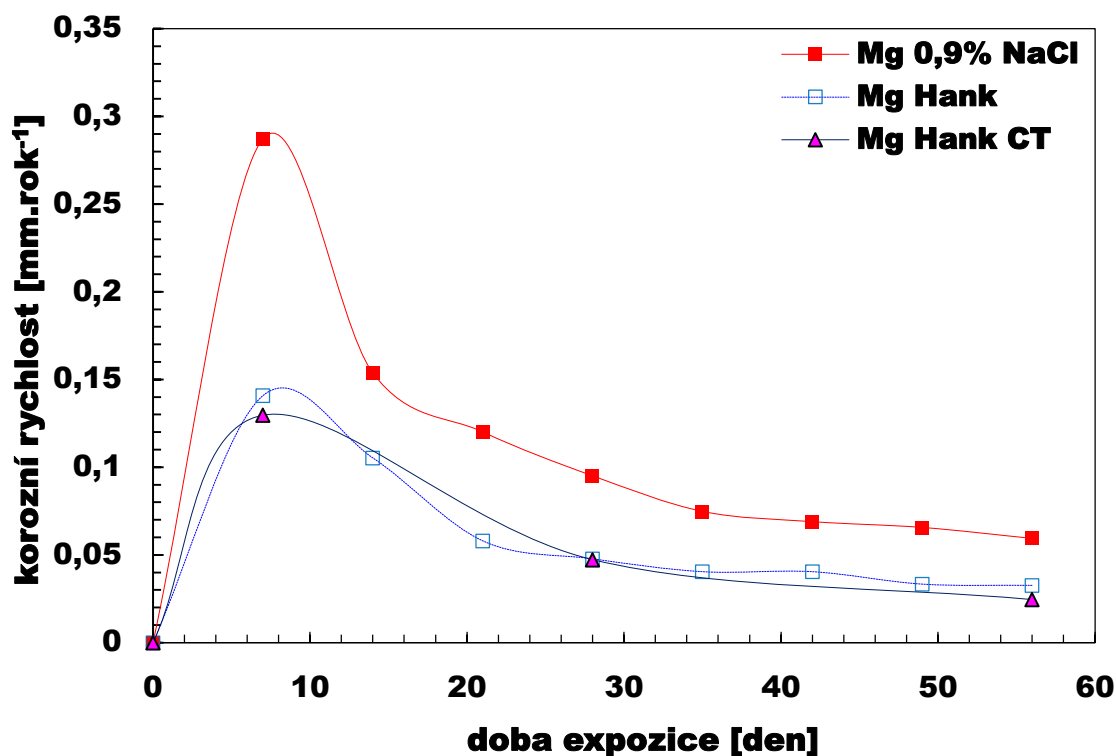
4.5.5.1.6 Rychlost korozní degradace hořčíku

Ke stanovení rychlosti korozní degradace Mg byly použity dvě analytické techniky: (i) gravimetrická, kdy byla ze získaných hmotnostních úbytků jednotlivých nepovlakovaných a povlakovaných vzorků Mg vypočítána rychlost koroze, a (ii) metoda μ CT.

Během μ CT analýzy byly od sebe odečteny objemy vzorků před odstraněním korozních zplodin a po jejich odstranění. Tímto způsobem byl stanoven objemový úbytek zkoumaného materiálu. Tato data byla přepočítána na hmotnostní úbytky, které byly dosazením do vzorce převedeny na hodnoty korozní rychlosti.

Korozní rychlost čistého nepovlakovaného Mg během prvních 7 dní v roztoku 0,9 % NaCl i v HR prudce rostla. Koroze v prostředí 0,9 % NaCl probíhala s podobnou směrnici jako v HR, ale ve větším rozsahu. Rychlost koroze měla v obou korozních prostředích podobnou směrnici. Dále již korozní rychlosti v obou korozních prostředích klesaly (*Obr. 51*).

Analýza pomocí μ CT byla provedena na vzorcích po korozní degradaci v HR. Výsledky prokázaly, že vypočtené hodnoty byly téměř identické s naměřenými daty získanými gravimetrickou analýzou.



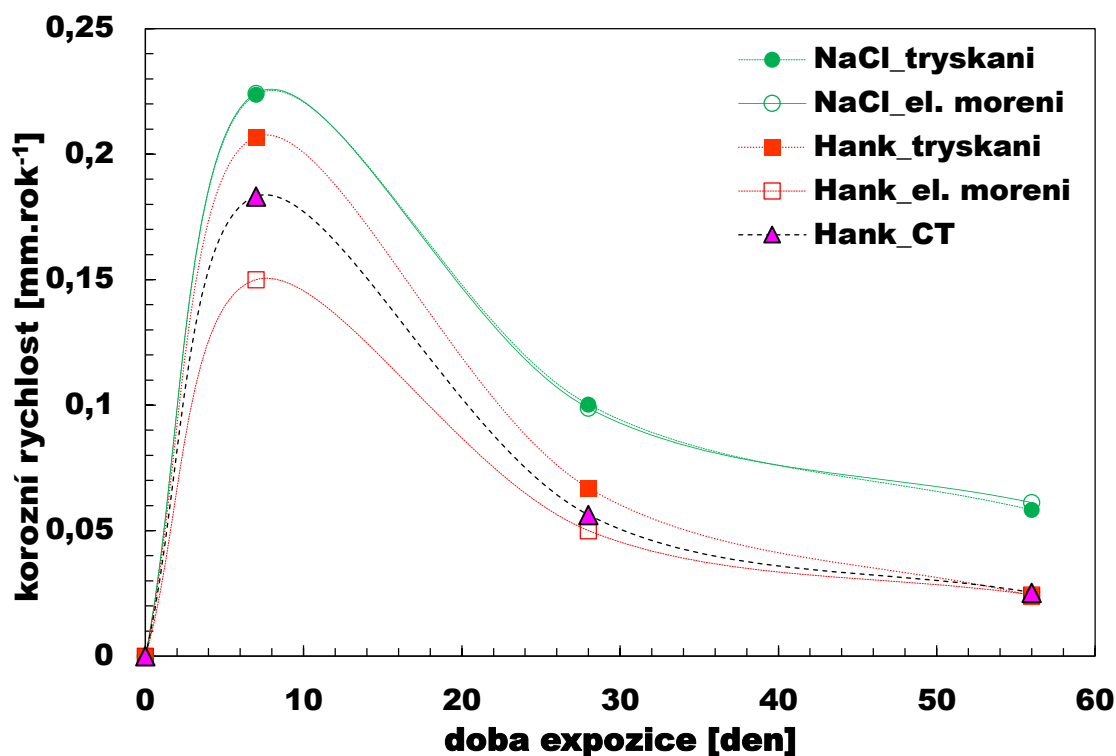
Obr. 51: Grafické vyjádření korozní rychlosti nepovlakovaných Mg vzorků po imerzní korozní zkoušce v 0,9 % NaCl a HR. Výsledky byly získány gravimetrickou metodou a analýzou μ CT

Rychlost koroze Mg s HA měla od počátku korozní imerzní zkoušky rovnoměrnější nárůst a postupný pokles. Na Obr. 52 lze pozorovat vliv způsobu předúpravy Mg před nástřikem HA metodou SAPS.

Vzorky Mg po úpravě elektrochemickým mořením korodovaly v obou korozních prostředích na počátku nižší rychlostí než vzorky po otryskání. Po uplynutí 56 dní expozice došlo ke změně a byla naměřena nejnižší rychlost koroze v případě otryskaných Mg vzorků.

Vzhledem k finanční náročnosti analýzy prostřednictvím μ CT byla vybrána série povlakovaných vzorků s nejnižší korozní rychlostí, tj. Mg s HA povlakem podrobený předúpravě povrchu konvenčním tryskáním Al_2O_3 .

Naměřené výsledky pomocí μ CT kopírovaly hodnoty obdržené klasickou gravimetrickou metodou, což poukázalo na vhodnost aplikace μ CT metody k analýze korozní degradace Mg v případě nepovlakovaných i povlakovaných vzorků.



Obr. 52: Grafické vyjádření korozní rychlosti HA povlakovaných Mg vzorků (po předúpravě tryskáním a elektrochemickým mořením) po imerzní korozní zkoušce v 0,9 % NaCl a HR. Výsledky byly získány gravimetrickou metodou a μ CT analýzou

Naměřené korozní rychlosti Mg po 56 dnech expozice v obou korozních prostředích jsou uvedeny v Tab. 28. Nejnižší korozní rychlost byla naměřena v HR v případě vzorků Mg s HA povlakem po použití tryskání jako předúpravy povrchu před SAPS nástřikem. V případě koroze v prostředí 0,9 % NaCl byly naměřeny vysoké hodnoty korozních rychlostí, kdy nejnižší byla naměřena u nepovlakovaných vzorků Mg a nejvyšší korozní rychlost byla zjištěna u povlakovaných vzorků Mg po předúpravě povrchu elektrochemickým mořením. Nejvyšší korozní rychlosti v HR byly naměřeny u nepovlakovaných a povlakovaných Mg vzorcích po elektrochemické předúpravě povrchu. Tyto hodnoty se pouze nepatrně lišily.

Tab. 28: Hmotnostní úbytek a rychlost koroze nepovlakovaných a HA povlakovaných Mg vzorků (po předúpravě tryskáním a elektrochemickém moření) po imerzní korozní zkoušce v 0,9 % NaCl a HR

| Doba expozice 56 dní | Hmotnostní úbytek | Rychlost koroze |
|---|--------------------------|------------------------|
| 0,9 % NaCl | 0,7501 | 0,059 |
| Hank | 0,4122 | 0,033 |
| Tryskání 0,9 % NaCl | 0,7355 | 0,058 |
| Mg+HA tryskání Hank | 0,3081 | 0,024 |
| μCT Mg+HA tryskání Hank | 0,3143 | 0,025 |
| Mg+HA elektrochem. moření 0,9 % NaCl | 0,7723 | 0,061 |
| Mg+HA elektrochem. moření Hank | 0,3683 | 0,029 |

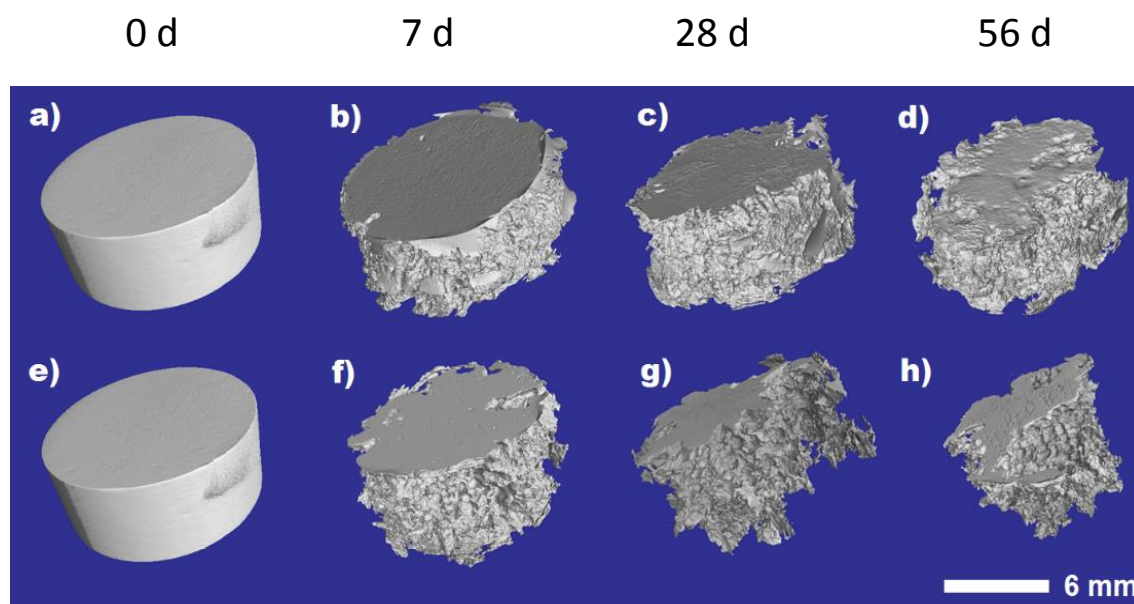
4.5.5.1.7 Hodnocení koroze pomocí rentgenové mikrotomografie

K hodnocení korozního napadení Mg byla použita moderní analytická technika počítačové mikrotomografie (μCT). Nepovlakované a povlakované vzorky byly vždy skenovány současně. Tato skutečnost umožnila volbu stejných prahových hodnot k segmentaci korozních zplodin, aniž by došlo ke zkreslení naměřených hodnot.

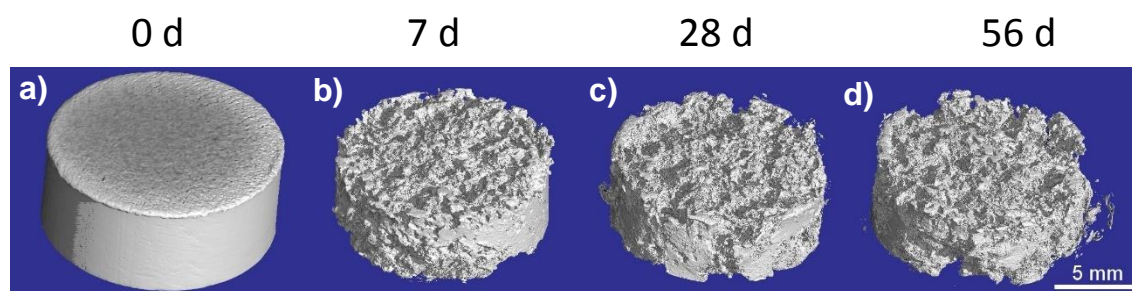
Pro vizualizaci produktů koroze byly vzorky nejprve snímány s korozními zplodinami a následně došlo k nasnímání vzorků již po mechanickém a chemickém očištění od korozních zplodin (*Obr. 53*). Po oddělení korozních zplodin od Mg vzorků pomocí programu VG studio bylo možné stanovit objem korozních produktů a objem zkoumaného materiálu, a to jak v případě nepovlakovaných vzorků, tak i u HA povlakovaných Mg vzorků. Po odpočtu takto naměřených vzorků Mg byl získán objemový úbytek.

Tyto hodnoty od sebe byly odečteny a byl získán celkový objemový úbytek materiálu po korozní degradaci, který byl dále přepočítán na hmotnostní úbytek a ze kterého byla stanovena rychlost koroze.

Na *Obr. 54* jsou zobrazeny vzorky Mg s HA povlakem po odstranění korozních zplodin. Tyto snímky byly porovnány se snímky vzorků Mg s HA povlakem po korozní degradaci.



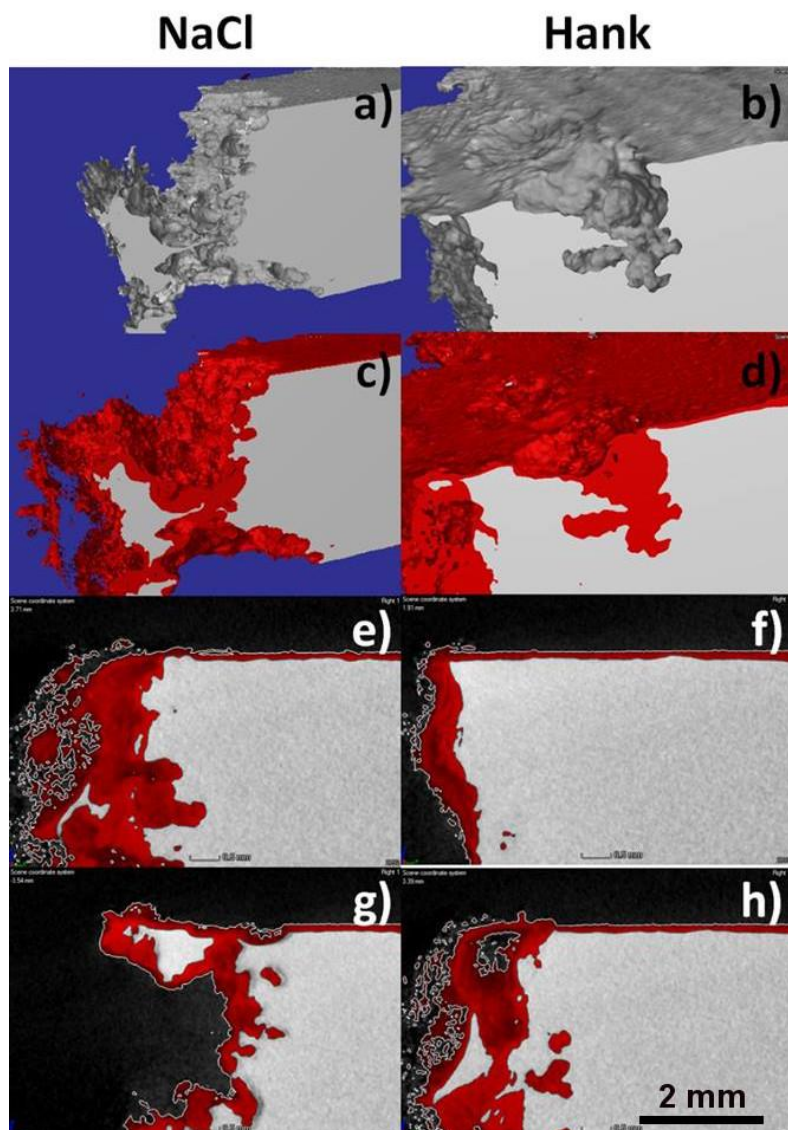
Obr. 53: Vzhled nepovlakovaných vzorků Mg po odstranění korozních zplodin v: 0 den (a, e), (b, f), po 7 dnech (c, g) a 28 dnech (d, h) a 56 dnech expozice v 0,9 % NaCl a HR



Obr. 54: Vzhled povlakovaných vzorků Mg po odstranění korozních zplodin v: 0 den (a), (b), po 7 dnech (c) a 28 dnech (d) a 56 dnech expozice v HR

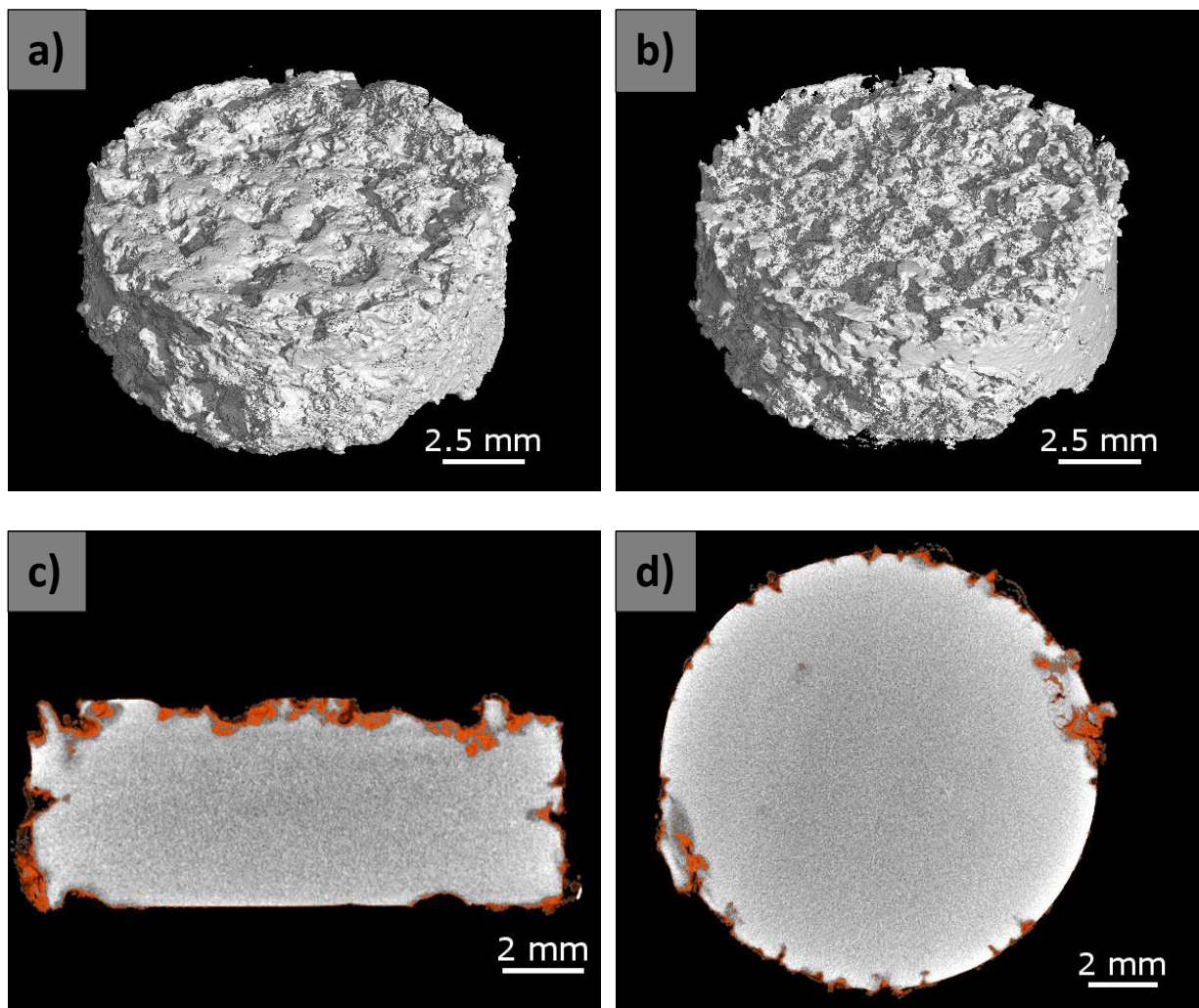
Snímky vzorků před a po odstranění korozních produktů byly zpracovány a porovnány v programu VG studio, který automaticky přednastavil nejvhodnější volbu prahových hodnot pro různé segmentace. V případě Mg byly dle různých materiálových hustot čistého materiálu a jeho korozních zplodin naměřeny rozdílné intenzity, které byly následně prahovány, a bylo tak možné oddělit základní materiál od produktů koroze. Pro lepší vizualizaci byly korozní zplodiny v příčných řezech v programu VG Studio barevně odlišeny (Obr. 55 a-h). Na těchto snímcích pak lze jednoznačně identifikovat iniciační oblasti vzniku koroze na povrchu Mg vzorků.

Tloušťka korozních produktů Mg po expozici v 0,9 % NaCl dosahovala hodnot $138,3 \pm 19,4 \mu\text{m}$ a v HR $78,0 \pm 14,8 \mu\text{m}$. Nicméně tloušťka korozních produktů byla heterogenní v obou imerzních médiích.

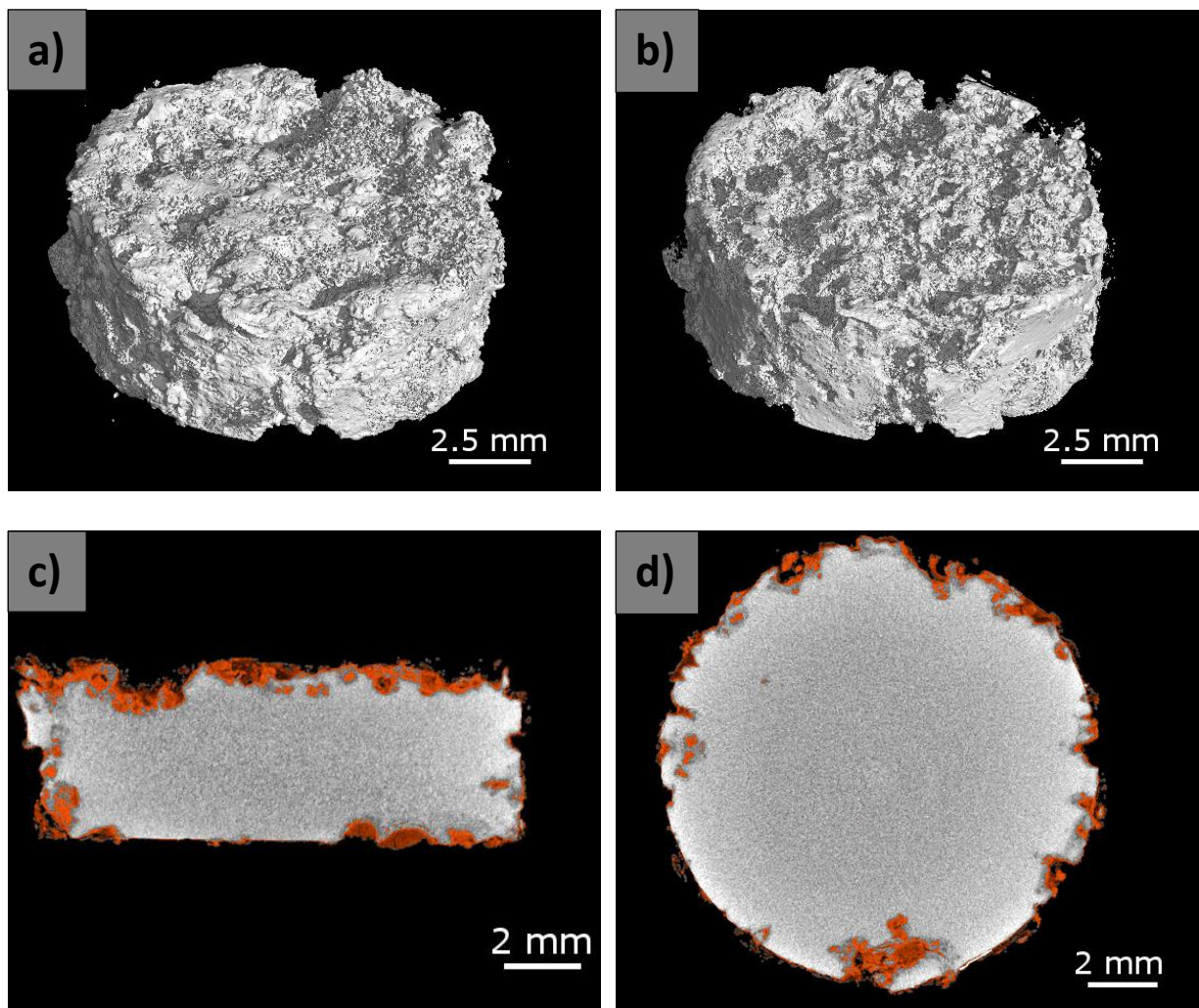


Obr. 55: 2D snímky nepovlakovaných vzorků Mg pořízených metodou μ CT s korozními produkty (červeně) po 56 dnech expozice v 0,9 % NaCl a HR. Na snímcích lze pozorovat: lokální korozní napadení po odstranění korozních produktů (a, b), lokální korozní napadení s korozními produkty (c, d), snímky 2D na sebe kolmých řezů procházejících středem vzorku Mg (e-h)

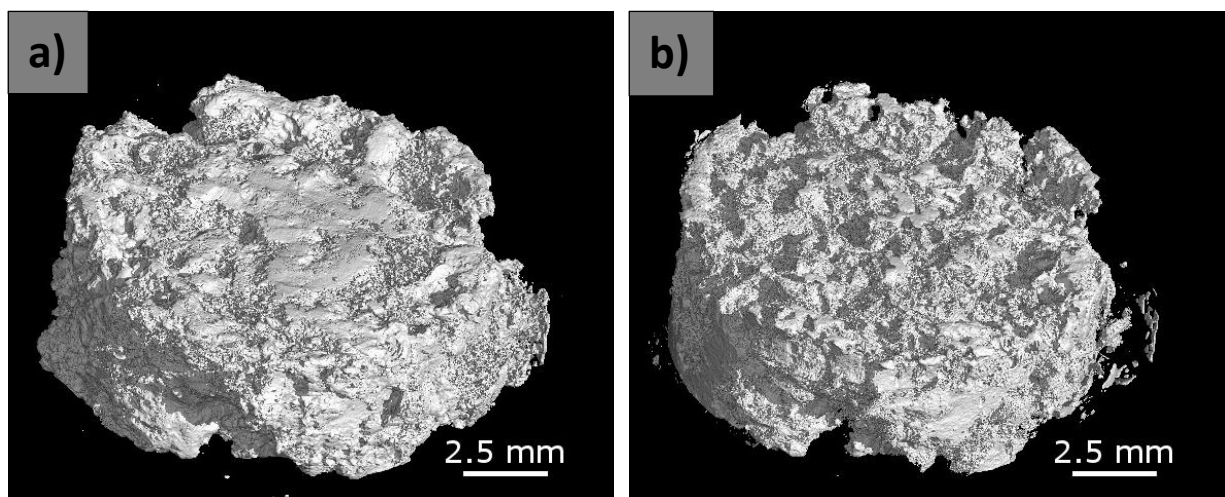
U HA povlakovaných Mg vzorků bylo v řezu zkoumáno rozložení a množství korozních zplodin. Na vzorcích po 1, 4 a 8 týdnech koroze v HR byla provedena analýza μ CT, ze které vyplývá, že korozní degradace probíhala odlišným způsobem a místa iniciace se nacházela po celém povrchu vzorku, a ne pouze na jeho okrajích, jak tomu bylo v případě nepovlakovaných Mg vzorků (Obr. 56).

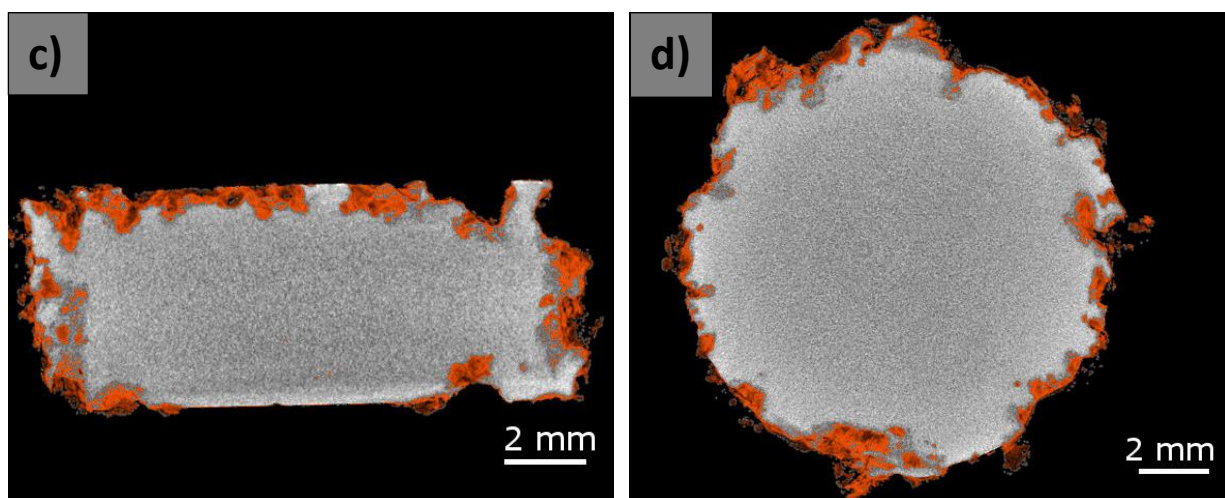


Obr. 56: Vybrané 3D a 2D snímky HA povlakovaných Mg vzorků pořízených metodou μ CT s korozními produkty (červeně) po 7 dnech expozice v HR. Na snímcích lze pozorovat: 3D lokální korozi (a) před (b) po odstranění korozních zplodin, (c, d) 2D snímky na sebe kolmých řezů procházejících středem Mg vzorku s korozními zplodinami (c, d)



Obr. 57: Vybrané 3D a 2D snímky HA povlakovaných Mg vzorků pořízených metodou μ CT s korozními produkty (červeně) po 28 dnech expozice v HR. Na snímcích lze pozorovat: 3D lokální korozi (a) před (b) po odstranění korozních zplodin, (c, d) 2D snímky na sebe kolmých řezů procházejících středem Mg vzorku s korozními zplodinami (c, d)





Obr. 58: Vybrané 3D a 2D snímky HA povlakovaných Mg vzorků pořízených metodou μ CT s korozními produkty (červeně) po 56 dnech expozice v HR. Na snímcích lze pozorovat: 3D lokální korozi (a) před (b) po odstranění korozních zplodin, (c, d) 2D snímky na sebe kolmých řezů procházejících středem Mg vzorku s korozními zplodinami (c, d)

4.5.5.2 Koroze zinku

K hodnocení korozní degradace nepovlakovaných a HA povlakovaných vzorků Zn bylo nejprve provedeno makroskopické hodnocení vzhledu jednotlivých vzorků a jejich dokumentace pomocí stereomikroskopu Olympus DSX 110.

Po expozici nepovlakovaných Zn vzorků v agresivním prostředí 0,9 % NaCl nevznikla celistvá vrstva stabilních korozních produktů, i když jejich tvorba probíhala lokálně již po 14 dnech. V případě nepovlakovaných Zn vzorků (Tab. 29) po korozi v HR docházelo k tvorbě stabilních korozních produktů pouze lokálně, a to až po 49 dnech expozice. K pokrytí celého povrchu Zn korozními zplodinami v HR nedošlo.








Tab. 29: Vzhled nepovlakovaných Zn vzorků před odstraněním korozních produktů

| čas | 1. týden | 2. týden | 3. týden | 4. týden | 5. týden | 6. týden | 7. týden | 8. týden |
|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0,9 % NaCl | | | | | | | | |
| Hank | | | | | | | | |
| 1 cm | | | | | | | | |

V Tab. 30 jsou Zn vzorky po odstranění korozních zplodin. Koroze probíhala podstatně v 0,9 % NaCl, kde došlo po 6 týdnech ke vzniku lokální koroze, která se s délkou expozice šířila plošně po povrchu Zn vzorku. Hloubka korozního napadení se pak měnila pouze lokálně.







Po expozici nepovlakovaných vzorků Zn v HR docházelo k rovnoměrné korozní degradaci, která měla tendenci se v závislosti na době expozice postupně šířit z místa iniciace koroze po povrchu Zn vzorku, ale dále již do hloubky nepronikala.

Tab. 30: Vzhled nepovlakovaných Zn vzorků po odstranění korozních produktů

| čas | 1. týden | 2. týden | 3. týden | 4. týden |
|------------|---|---|--|---|
| 0,9 % NaCl |  |  |  |  |
| čas | 5. týden | 6. týden | 7. týden | 8. týden |
| 0,9 % NaCl |  |  |  |  |
| čas | 1. týden | 2. týden | 3. týden | 4. týden |
| Hank |  |  |  |  |
| čas | 5. týden | 6. týden | 7. týden | 8. týden |
| Hank |  |  |  |  |
| 1,27 cm | | | | |







V Tab. 31 lze pozorovat vzorky povlakovaného Zn s HA vrstvou po expozici v různých korozních prostředích před odstraněním korozních produktů. U vzorků s HA vrstvou nedošlo ani po 8 týdnech expozice v 0,9 % NaCl nebo v HR k rozpadu. Na povrchu vrstvy došlo k tvorbě stabilních korozních produktů, jejichž množství rostlo v závislosti na délce expozice.

Tab. 31: Vzhled nepovlakovaných vzorků Zn před odstraněním korozních produktů

| čas | 1. týden | 4. týden | 8. týden |
|--------------------------------|---|---|---|
| 0,9 % NaCl tryskání |  |  |  |
| čas | 1. týden | 4. týden | 8. týden |
| Hank tryskání |  |  |  |
| 1,27 cm | | | |

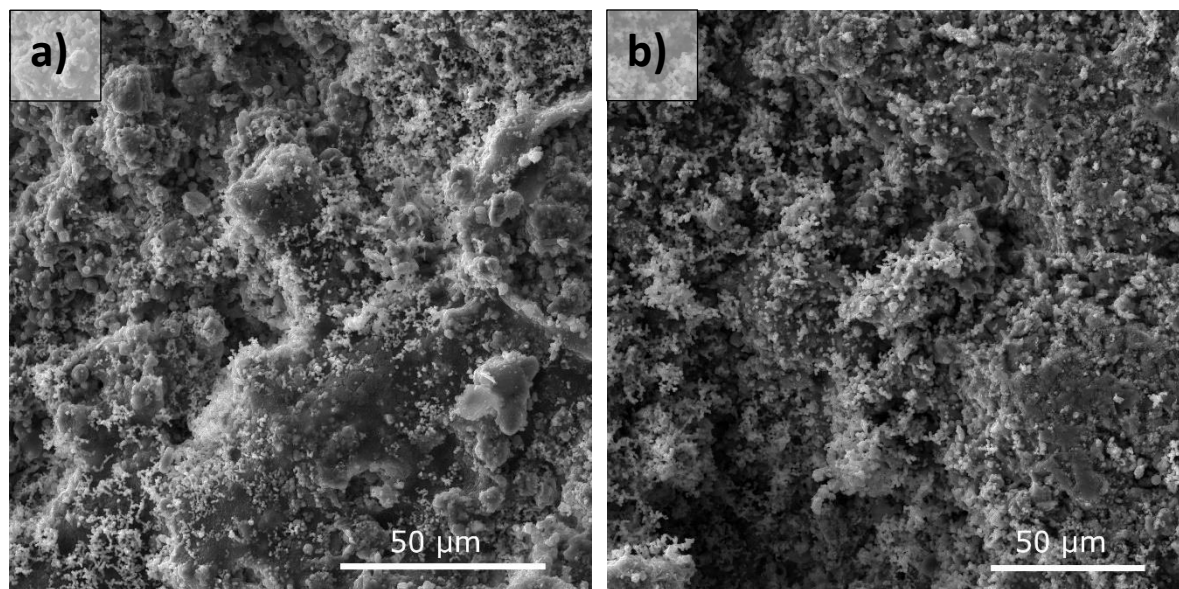
V Tab. 32 lze pozorovat snímky HA povlakovaných Zn vzorků. Korozní zplodiny společně s povlakem byly mechanicky a chemicky odstraněny. Dle vizuálního hodnocení není na povrchu HA povlakovaného Zn vzorku pozorována iniciace ani šíření korozní degradace po expozici v 0,9 % NaCl ani v HR.

Tab. 32: Vzhled povlakovaných vzorků Zn po odstranění korozních produktů

| čas | 1. týden | 4. týden | 8. týden |
|--------------------------------|---|---|---|
| 0,9 % NaCl tryskání |  |  |  |
| čas | 1. týden | 4. týden | 8. týden |
| Hank tryskání |  |  |  |
| 1,27 cm | | | |

4.5.5.2.1 Mechanismus koroze

Na povrchu nepovlakovaných a HA povlakovaných vzorků Zn se v závislosti na délce expozice vytvořilo pouze minimální množství korozních produktů. Korozní produkty byly tvořeny jemnými krystalky. Zdokumentovaná místa jsou po době expozice 56 dní v 0,9 % NaCl (Obr. 59a) v HR (Obr. 59b).



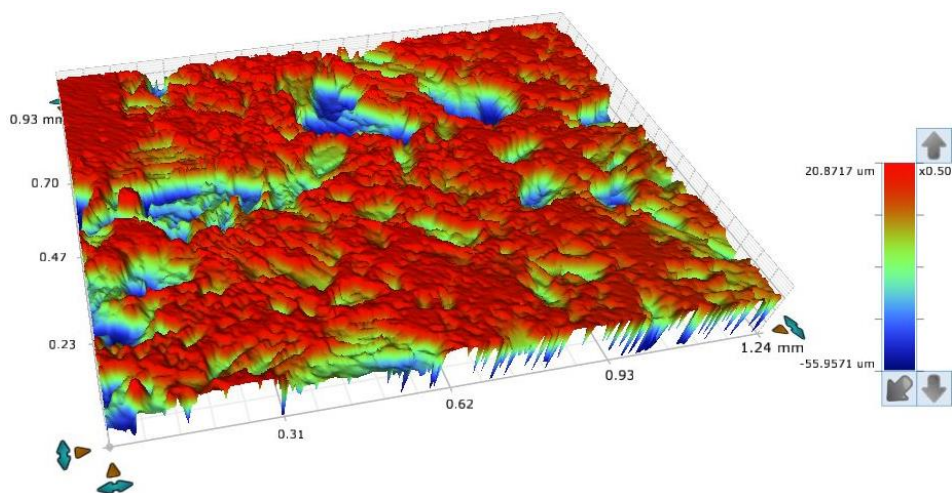
Obr. 59: Morfologie korozních produktů na zkorodovaných nepovlakovaných Zn vzorcích po 56 dnech expozice v 0,9% NaCl (a) a HR (b) – SEM-SE

Hloubka koroze Zn byla měřena pomocí profilové analýzy. Během měření byly sledovány parametry drsnosti Ra a Rz, ze kterých byla následně zjištěna průměrná hloubka koroze, viz Tab. 33. V případě HA povlakovaných Zn vzorků byly naměřeny vyšší hodnoty Ra i Rz (Obr. 60 a Obr. 61). Jednotlivé drsnosti povrchů Zn vzorků se před korozi lišily pouze nepatrně.

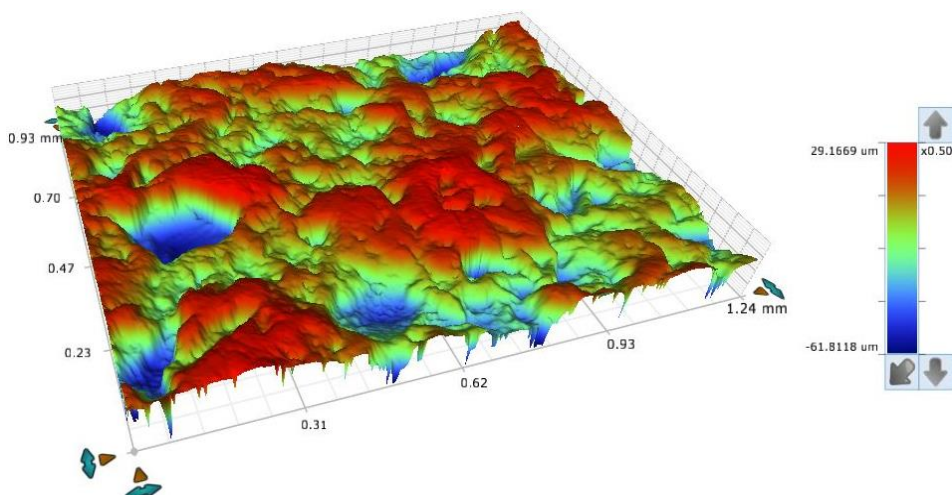
Tab. 33: Naměřené parametry drsnosti lišící se dle zvoleného způsobu předúpravy povrchu po 56 dnech expozice v korozním prostředí

| Zinek | Parametry drsnosti | | | |
|------------------------------------|--------------------|---------|----------|----------|
| | Ra (µm) | Rz (µm) | Ssk (nm) | Sku (nm) |
| Zn (bez povlaku) v 0,9 % NaCl | 20,88 | 237,54 | 0,23 | 2,37 |
| Zn (bez povlaku) v HR | 13,25 | 136,71 | -1,33 | 4,14 |
| Zn (s povlakem HA) v 0,9 % NaCl | 17,14 | 177,85 | -0,87 | 3,55 |
| Zn (s povlakem HA) v HR | 12,62 | 128,77 | -0,96 | 4,55 |

POZN: Ra – střední aritmetická drsnost; Rz – největší výška profilu; Ssk – šikmost; Sku – špičatost



Obr. 60: Povrch nepovlakovaného Zn vzorku po 56 dnech expozice v HR



Obr. 61: Povrch HA povlakovaného Zn vzorku po 56 dnech expozice v HR

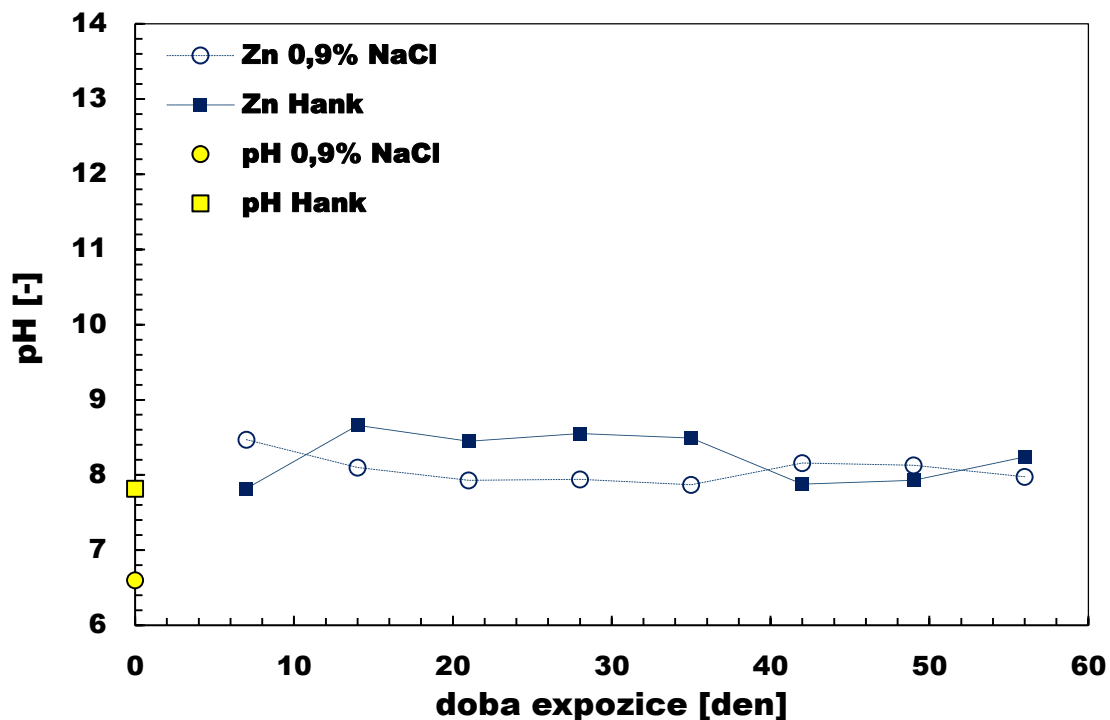
4.5.5.2.2 Změna pH v korozním prostředí

Hodnoty pH expozičních roztoků u nepovlakovaných a HA povlakovaných vzorků Zn byly sledovány v závislosti na délce průběhu imerzní zkoušky. Grafické vyjádření výsledných hodnot pH u nepovlakovaných vzorků Zn v 0,9 % NaCl a HR je na *Obr. 62*. Výsledky jednotlivých hodnot u povlakovaných vzorků jsou na *Obr. 63*.

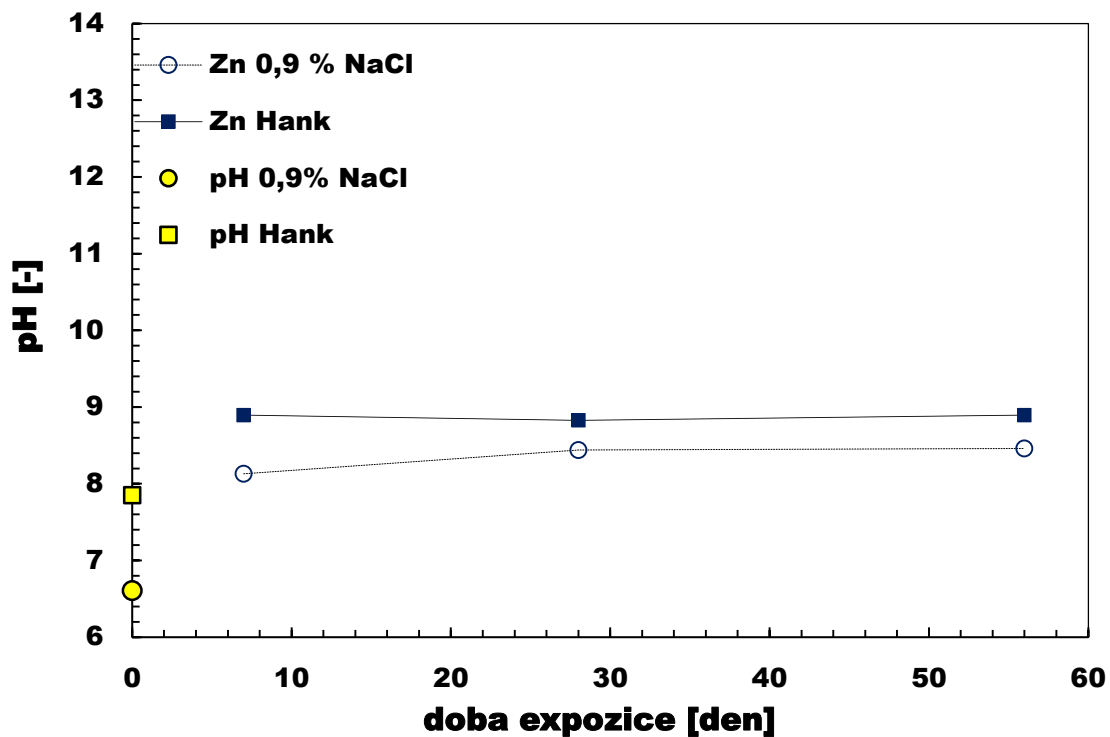
Na počátku experimentu se pH v HR pohybovala v blízkosti hodnoty pH krevní plazmy. Z grafu vyplývá, že k rychlému nárůstu pH v HR došlo během koroze v prvních sedmi dnech. Následně již během korozní degradace Zn v HR nedošlo k prudkému výkyvu ani k vyššímu růstu pH. Naměřené hodnoty pH čistého nepovlakovaného Zn v prostředí 0,9 % NaCl se pohybovalo v rozsahu od 6,6 do 7,93 a v HR v rozmezí 7,8 – 8,23.

Imerzní zkouška proběhla v prostředí 0,9 % NaCl, kde se pH pohybovalo v rozmezí od 6,6 do 8,46. U povlakovaných Zn vzorků se hodnoty pH v HR pohybovaly v rozsahu 7,82 – 8,9. Analýza pH v obou korozních prostředích nepovlakovaných a povlakovaných

Zn vzorků ukázala, že při porovnání jednotlivých sérií vzorků Zn se naměřené hodnoty pH lišily pouze minimálně. Při korozi Zn došlo k mírné alkalizaci korozního prostředí.



Obr. 62: Závislost naměřených hodnot pH u nepovlakovaných Zn vzorků na době expozice v různých korozních prostředích: (i) 0,9 % NaCl a (ii) HR



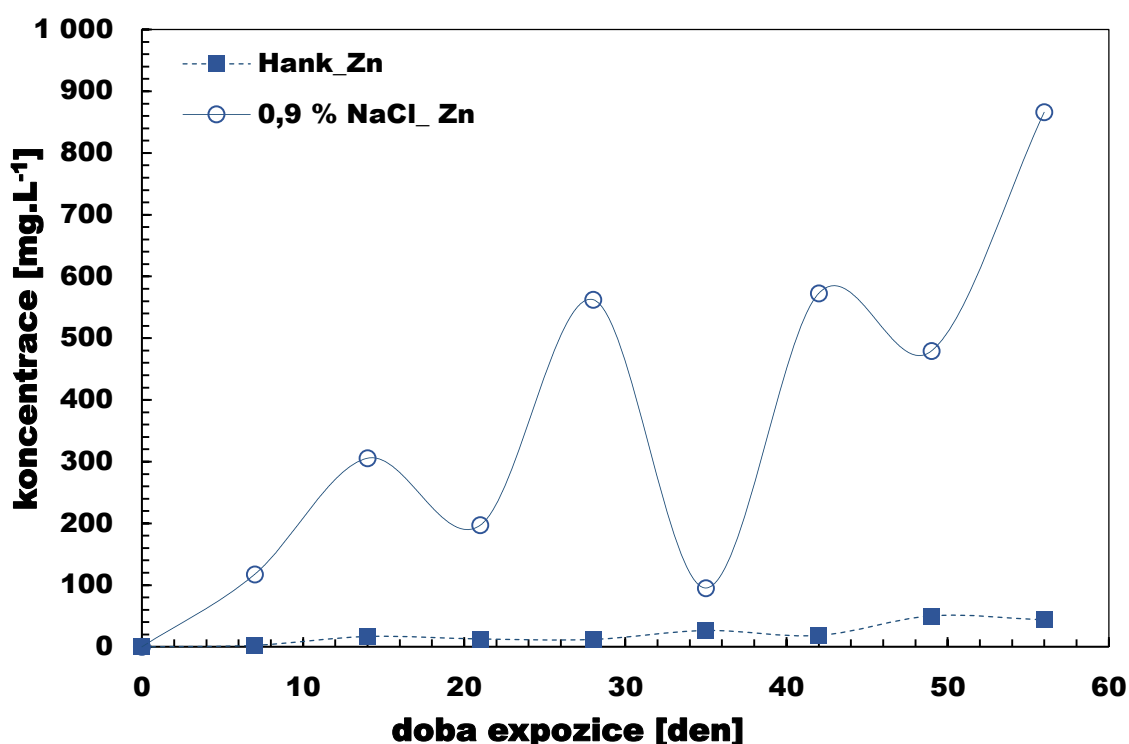
Obr. 63: Závislost naměřených hodnot pH u HA povlakovaných Zn vzorků na době expozice v různých korozních prostředích: (i) 0,9 % NaCl a (ii) HR

4.5.5.2.3 ICP EOS analýza uvolněných prvků

Pomocí metody ICP EOS (Thermo Scientific iCAP 6500), při vlnové délce 213,856 nm, bylo u nepovlakovaného a povlakovaného Zn stanoveno množství uvolněného Zn do korozního prostředí.

U nepovlakovaných vzorků Zn bylo provedeno měření po uplynutí doby expozice 8 týdnů v prostředí 0,9 % NaCl a HR. Vzorky Zn byly z korozního prostředí vytahovány každý týden a roztoky byly následně analyzovány.

Naměřené výsledky nepovlakovaného Zn po korozní degradaci v obou korozních prostředích lze vidět na *Obr. 64*. V případě koroze v roztoku 0,9 % NaCl proběhlo uvolňování iontů Zn rovnoměrnou rychlostí až do 42 dne expozice. Po uplynutí této doby expozice se rychlost uvolňování Zn stabilizovala a již k jejímu nárůstu v 0,9 % NaCl nedošlo. Analýza ICP EOS ukázala, že během korozní degradace Zn v HR docházelo k minimálnímu uvolnění iontů Zn.



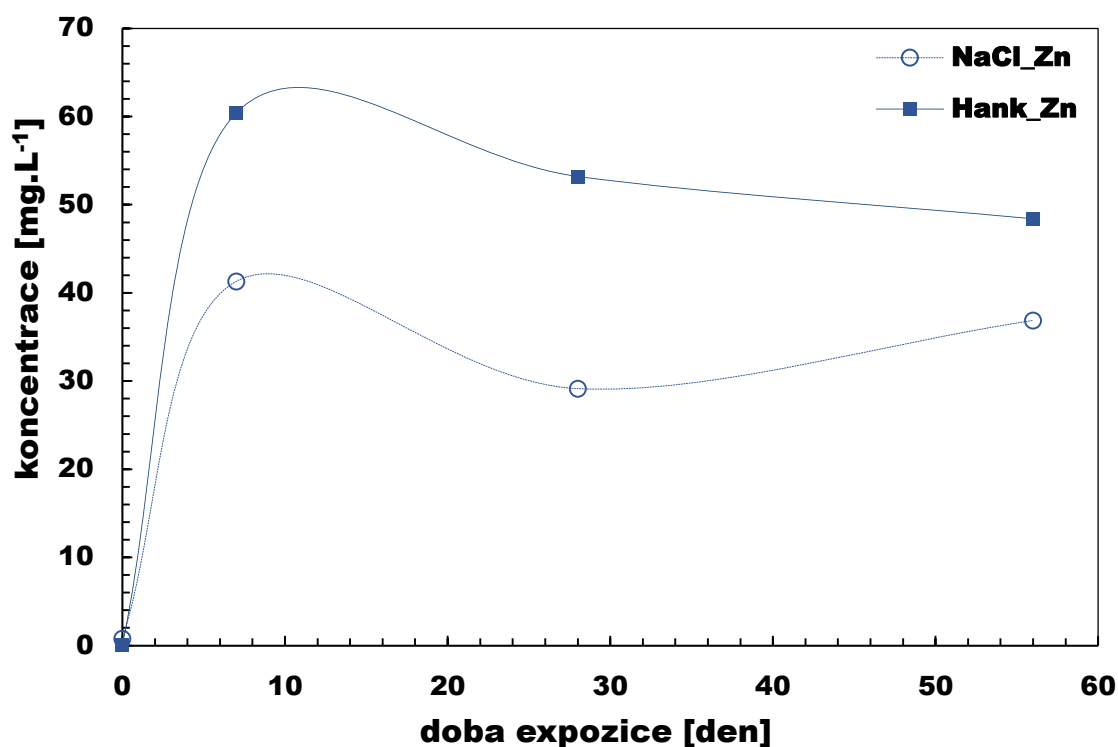
Obr. 64: Koncentrace Zn u nepovlakovaných vzorků v závislosti na době expozice v různých korozních prostředích: (i) 0,9 % NaCl a (ii) HR

V případě HA povlakovaných Zn vzorků byla ICP OES analýza provedena pro uvolněné ionty Zn a dále rozšířena o měření množství prvků Ca a P. Grafické vyjádření naměřených hodnot jednotlivých prvků (Zn, Ca) v obou korozních prostředích je na *Obr. 65* a *Obr. 66*. Analýza byla provedena při vlnových délkách: 213,856 nm pro Zn, 393,36 nm pro Ca a 216,318 nm pro P.

U nepovlakovaných Zn vzorků byla v prostředí 0,9 % NaCl zjištěna mezi jednotlivými koncentracemi uvolněného Zn^{2+} značná odlišnost. Na rozdíl od koroze v HR, kde se naměřené koncentrace uvolněného Zn^{2+} pouze nepatrně lišily. U nepovlakovaných Zn vzorků docházelo také k prudšímu nárůstu koncentrace Zn^{2+} v závislosti na čase.

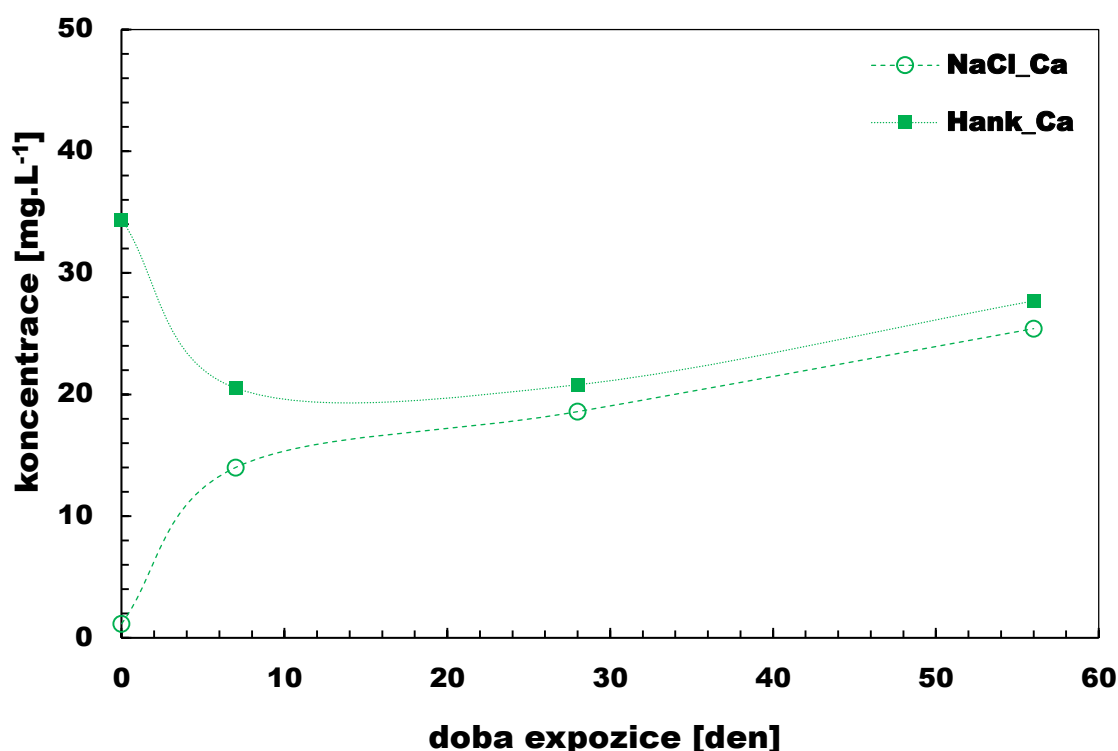
U povlakovaných Zn vzorků v 0,9 % NaCl byly naměřené hodnoty iontů Zn nižší než v HR a byla zde naměřena dvacetkrát nižší koncentrace uvolněného Zn v porovnání s nepovlakovaným materiálem. V případě povlakovaného Zn docházelo k pozvolnému poklesu naměřené koncentrace uvolněného Zn v obou expozičních prostředích.

Naměřené výsledky u nepovlakovaných a povlakovaných Zn vzorků rovněž poukázaly, že k nejprudšímu růstu koncentrace uvolněného Zn dochází během prvního týdne expozice v 0,9 % NaCl i v HR.



Obr. 65: koncentrace Zn u HA povlakovaných Zn vzorků v závislosti na době expozice v různých korozních prostředích: (i) 0,9 % NaCl a (ii) HR

U povlakovaných Zn vzorků po expozici v 0,9 % NaCl došlo během 7 dnů k nárůstu koncentrace Ca a následně k jejímu poklesu. Na rozdíl od korozní degradace povlakovaných vzorků Zn v HR, kdy došlo během prvního týdne k poklesu koncentrace Ca, který se dle chemického složení přirozeně vyskytuje v HR. S velkou pravděpodobností došlo k vysrážení Ca na povrchu povlakovaného Zn. V případě měření P nebylo určeno konkrétní množství v 0,9 % NaCl ani v HR, protože se hodnoty vyskytovaly pod mezí detekce.

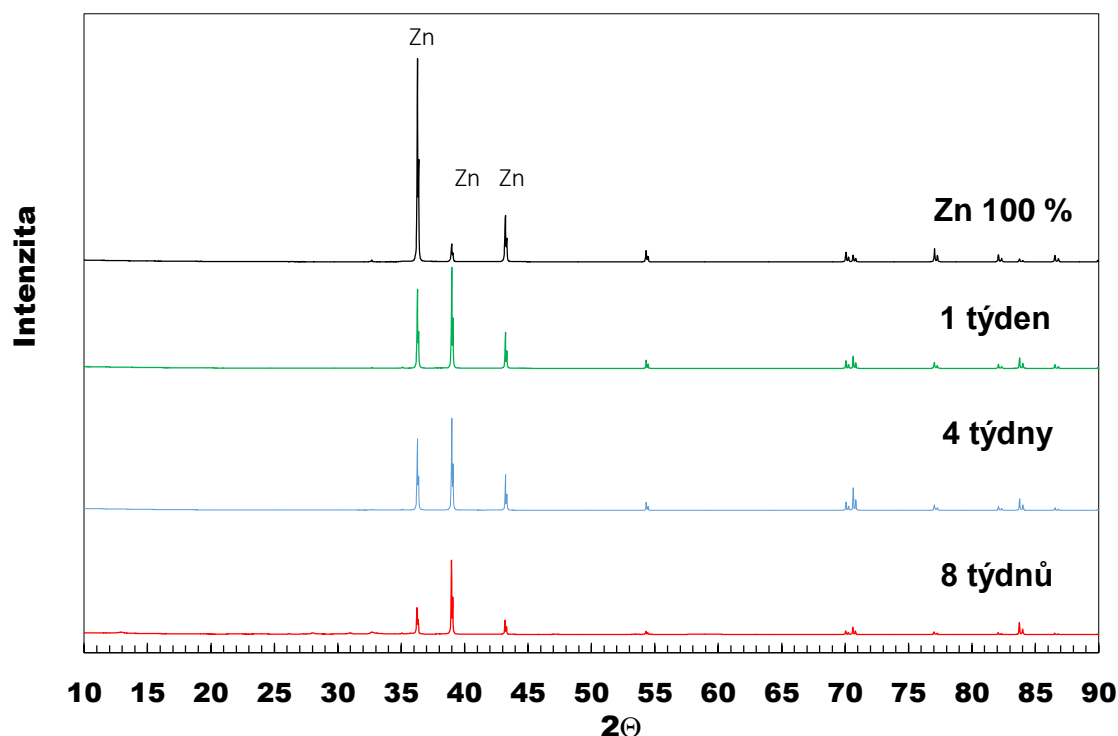


Obr. 66: Koncentrace Ca u HA povlakovaných Zn vzorků v závislosti na době expozice v různých korozních prostředích: (i) 0,9 % NaCl a (ii) HR

4.5.5.2.4 Analýza korozních produktů pomocí rentgenové difrakce

K identifikaci fázového složení korozních produktů nepovlakovaných a HA povlakovaných Zn vzorků Zn použita metoda rentgenové difrakce. Analýza byla provedena pro všechny časy imerzní zkoušky a struktury byly identifikovány a modelovány za použití databáze PDF2 a ICSD. Výsledky na Obr. 67 ukazují, že v závislosti na čase expozice v HR dochází u nepovlakovaných Zn vzorků k úbytku zinkové matrice a zároveň k nárůstu množství korozních produktů, které se skládaly ze ZnO a uhličitů ve formě $\text{Mg}(\text{CO})_3$ (67875 ICSD). Po 8 týdnech expozice Zn v HR se korozní produkty skládaly z: Zn 2,6 %; ZnO 76,9 %; a MgCO_3 20,5 %.

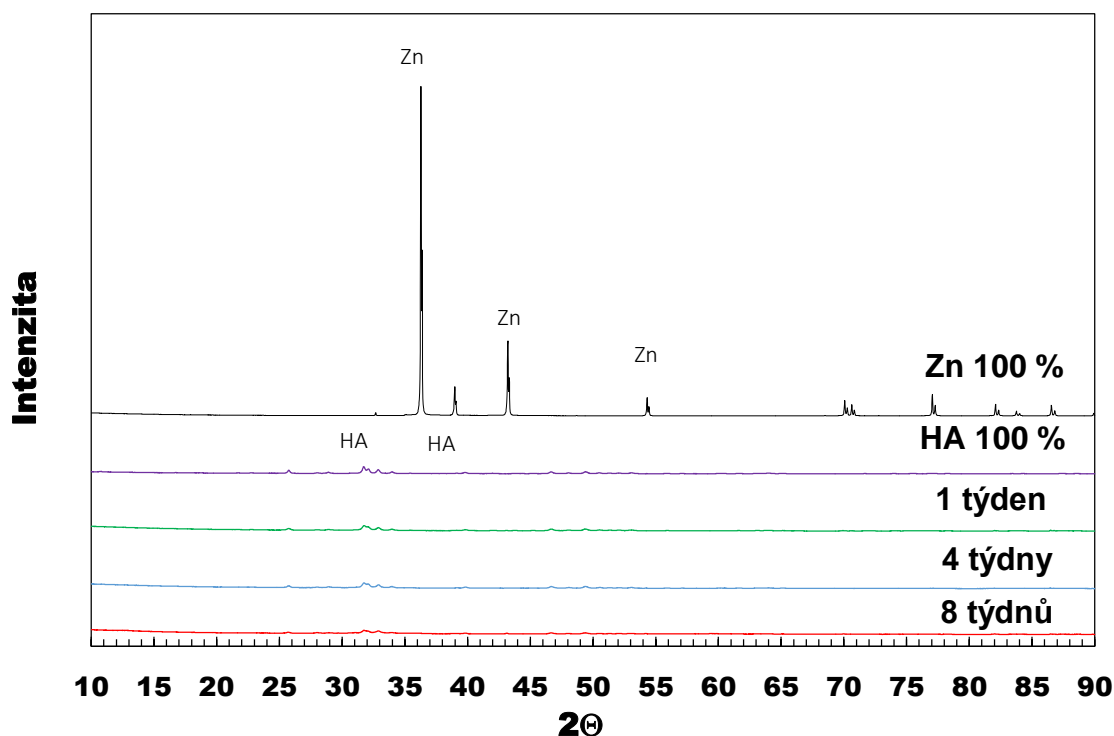
Ve srovnávacím prostředí 0,9 % NaCl po 56 dnech expozice byly identifikovány korozní zplodiny, které byly tvořeny zejména z 50,9 % ZnO a chloridů Zn ve formě $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$ (35,8 %) a ZnCl_2 (7,8 %). Dále bylo zjištěno malé množství (2,6 %) původní Zn matrice.



Obr. 68: RTG difraktogram korozních zplodin nepovlakovaných Zn vzorků exponovaných v HR

Výsledky z RTG fázové analýzy HA povlakovaných Zn vzorků ukázaly, že díky povrchové úpravě na bázi HA nedošlo u vzorků Zn téměř k žádné korozní degradaci (*Obr. 69*). Během prvních 7 dnů imerzní zkoušky v HR nedošlo ke vzniku žádných korozních produktů. Povrch byl dle RTG analýzy tvořen pouze čistým HA (99,6 %) a z 0,4 % Zn. Po uplynutí 28 dní expozice se na povrchu vzorků vytvořilo nepatrné množství (7,8 %) NaNO_3 (92573 ICSD). Korozní produkty povlakovaného Zn v čase 56 dní vykazovaly větší rozmanitost v chemickém složení: 75,9 % HA, 0,7 % Zn, a 13,1 % $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ a 10,3 % $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Ani po 56 dnech expozice však nedošlo k tvorbě stabilní pasivační vrstvy na bázi ZnO.

V případě koroze povlakovaného Zn v prostředí 0,9 % NaCl byla identifikována tvorba malého množství (4,1 %) ZnO, které v závislosti na době expozice narůstalo. Povrch povlakovaného Zn vzorku byl i po 56 dnech expozice v 0,9 % NaCl pokryt z 62,6 % HA. Dalším korozním produktem byl uhličitán ve formě $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ v množství 37,4 %.



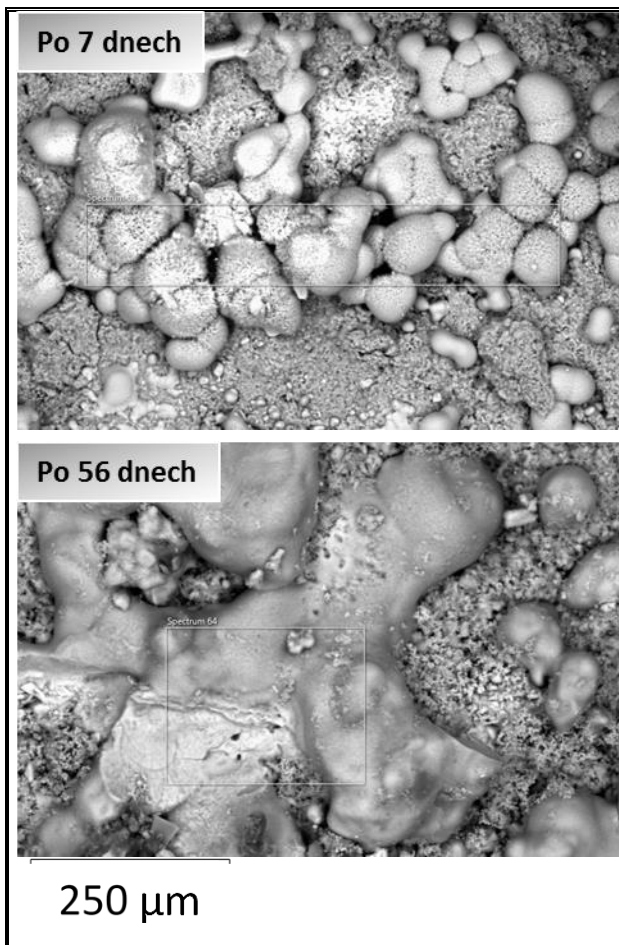
Obr. 69: RTG difraktogram korozních zplodin HA povlakovaných Zn vzorků exponovaných v HR

4.5.5.2.5 Analýza korozních produktů pomocí rastrovací elektronové mikroskopie

Chemické složení korozních zplodin, které se v závislosti na čase vytvořily na vzorcích Zn, bylo zkoumáno pomocí metody SEM/EDX. Na povrchu vzorků byla provedena plošná analýza chemického složení. Výsledky ukazují, že u nepovlakovaných Zn vzorků se po 7 dnech expozice vyskytovalo na povrchu vzorku minimální množství korozních zplodin, jejichž chemické složení je uvedeno v Tab. 34. Z měření vyplývá, že korozní zplodiny vytvořené po 7 dnech korozní zkoušky v HR sestávají z větší části ze Zn a O_2 . Dále se zde v minoritním zastoupení vyskytovaly rovněž prvky: Na, Si, P a Ca.

Tab. 34: Mikrostruktura povrchu a analýza chemického složení nepovlakovaných Zn vzorků s HA povlakem po 7 a 56 dnech expozice – SEM/EDX

| Prvky | Doba expozice | | | |
|-----------|---------------|-------|-------------|-------|
| | Po 7 dnech | | Po 56 dnech | |
| | Wt. % | At. % | Wt. % | At. % |
| O | 11,69 | 32,73 | 22,21 | 47,06 |
| Na | 3,71 | 7,23 | 7,19 | 10,6 |
| Si | 0,39 | 0,63 | 5,77 | 6,96 |
| P | 1,3 | 1,88 | 2,48 | 2,67 |
| Ca | 1,61 | 1,8 | 1,11 | 0,94 |
| Zn | 81,3 | 55,73 | 61,25 | 31,76 |



Chemické složení korozních produktů na povrchu HA povlakovaných Zn vzorků je uvedeno v Tab. 35. Naměřené hodnoty ukazují, že během koroze Zn s HA povlakem vznikalo minimální množství korozních zplodin, které obsahují Zn a O₂. Mezi minoritní prvky patřil také Na, Si, P, a Ca.

Tab. 35: Mikrostruktura povrchu a analýza chemického složení HA povlakovaných Zn vzorků s HA povlakem po 7 a 56 dnech expozice – SEM/EDX

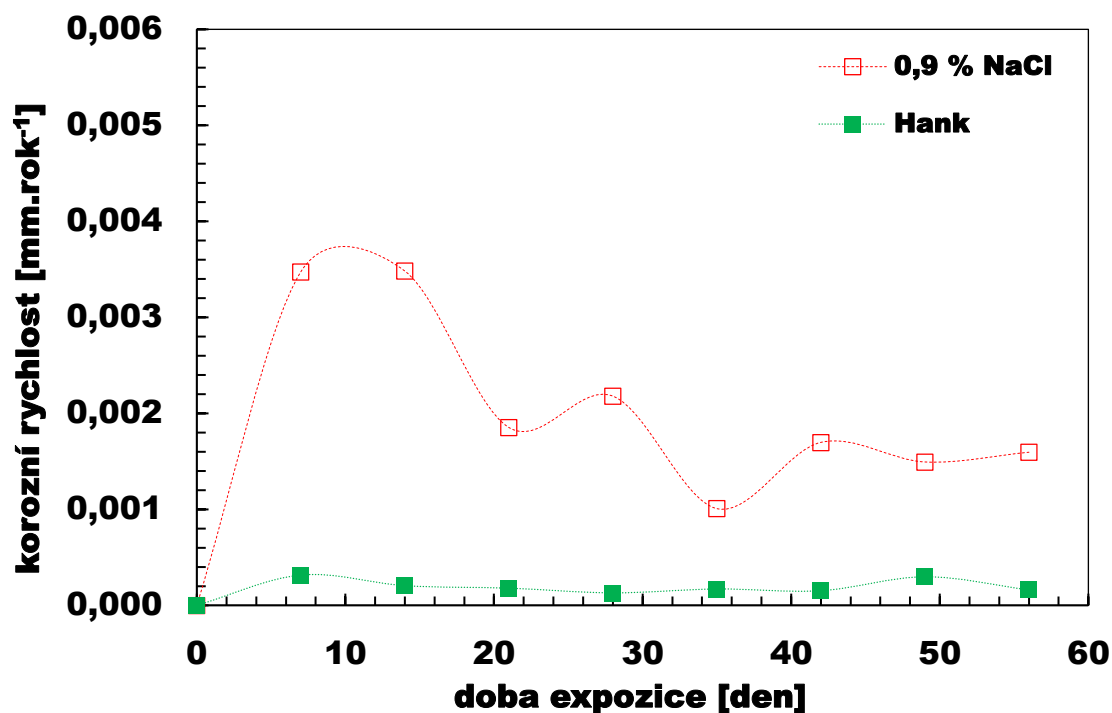
| Prvky | Doba expozice | | | |
|-----------|---------------|-------|-------------|-------|
| | Po 7 dnech | | Po 56 dnech | |
| | Wt. % | At. % | Wt. % | At. % |
| O | 21,67 | 46,32 | 28,07 | 55,05 |
| Na | 8,08 | 11,98 | 6,16 | 8,41 |
| Si | 3,93 | 4,95 | 4,23 | 4,73 |
| P | 2,44 | 2,69 | 2,62 | 2,66 |
| Ca | 1,86 | 1,60 | 2,8 | 2,26 |
| Zn | 62,05 | 62,82 | 56,05 | 26,9 |

4.5.5.2.6 Rychlost korozní degradace zinku

Pro stanovení rychlosti korozní degradace Zn byla použita gravimetrická metoda, kdy byly získány hmotnostní úbytky jednotlivých nepovlakovaných a HA povlakovaných Zn vzorků, ze kterých byla vypočtena rychlost koroze.

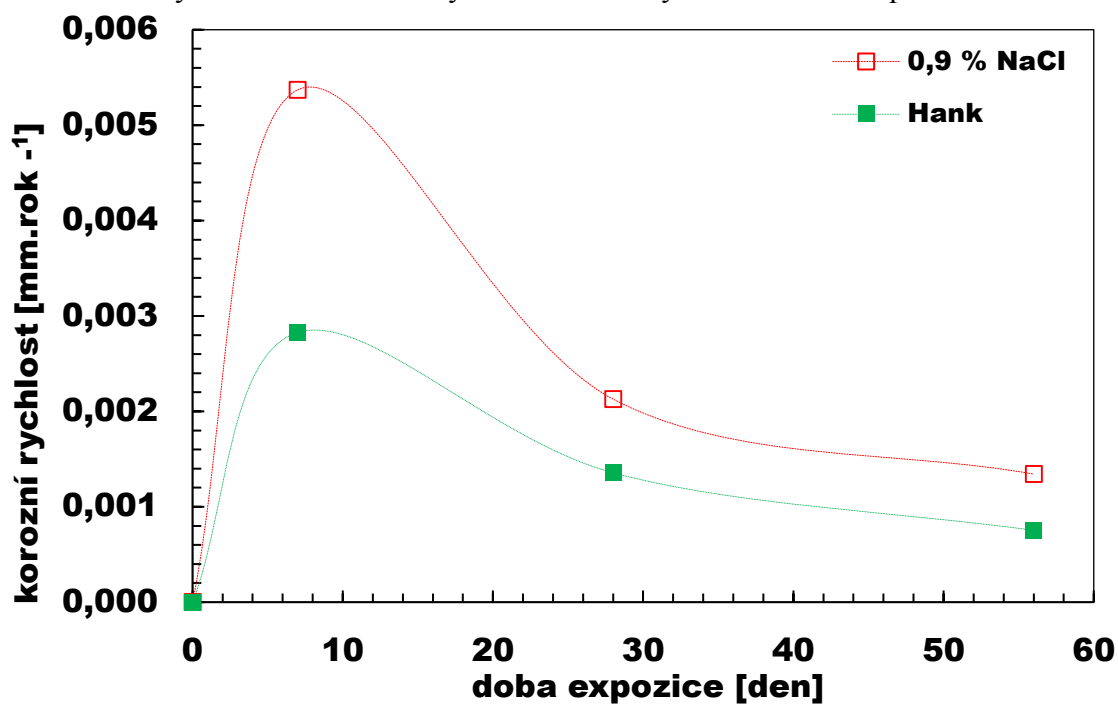
Rychlost koroze nepovlakovaného i HA povlakovaného Zn probíhala pouze minimálně (Tab. 36), kdy byly po 56 dnech expozice v HR naměřeny hmotnostní úbytky v setinách μm . Ve srovnávacím prostředí 0,9 % NaCl probíhala koroze u obou materiálů podstatně rychleji.

Na Obr. 70 lze pozorovat průběh korozní degradace nepovlakovaných Zn vzorků, kde byly pozorovány velké odchylky naměřených dat, zejména v případě koroze v 0,9 % NaCl, které byly dány agresivitou vybraného korozního prostředí.



Obr. 70: Grafické znázornění korozní rychlosti nepovlakovaných Zn vzorků po imerzní korozní zkoušce v 0,9 % NaCl a v HR.

Naměřený průběh korozní rychlosti u povlakovaných vzorků Zn (Obr. 71) vykazoval v 0,9 % NaCl a HR během prvního týdne prudký nárůst. Následně docházelo k postupnému snížení korozní rychlosti vlivem tvorby ochranné vrstvy na bázi ZnO na povrchu Zn.



Obr. 71: Grafické znázornění korozní rychlosti HA povlakovaných Zn vzorků po imerzní korozní zkoušce v 0,9 % NaCl a v HR.

Tab. 36: Hmotnostní úbytek a rychlost koroze nepovlakovaných a HA povlakovaných Zn vzorků po imerzní korozní zkoušce v 0,9 % NaCl a HR

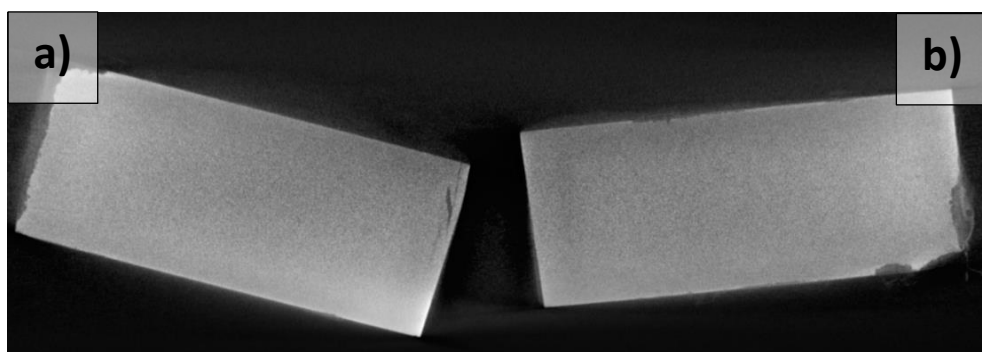
| Doba expozice 56 dní | Hmotnostní úbytek | Rychlost koroze |
|------------------------------------|-------------------|----------------------|
| | g | mm.rok ⁻¹ |
| 0,9 % NaCl (nepovl. vzorky) | 0,0808 | 0,0025 |
| Hank (nepovl. vzorky) | 0,0082 | 0,0004 |
| Zn+HA 0,9 % NaCl | 0,0381 | 0,0013 |
| Zn+HA tryskání Hank | 0,0680 | 0,0004 |

4.5.5.2.7 Hodnocení koroze Zn pomocí počítačové rentgenové mikrotomografie

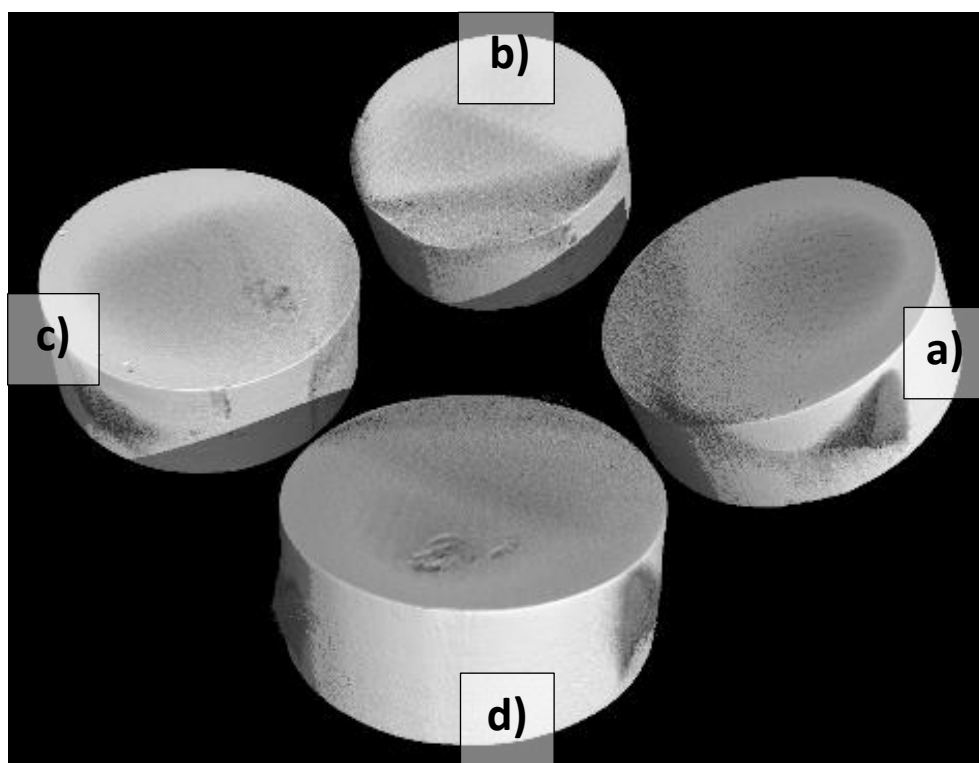
K analýze korozního napadení Zn byla použita metoda rentgenové mikrotomografie (μ CT). Nepovlakované i povlakované vzorky byly vždy skenovány současně. Oddělení korozních zplodin od nepovlakovaných a povlakovaných Zn vzorků nebylo touto metodou možné, protože nelze pomocí přístroje přesně zobrazit rozhraní mezi Zn maticí a korozními zplodinami, a nebyla tedy možná jejich vzájemná segmentace.

Metoda μ CT tedy v případě nepovlakovaných a povlakovaných vzorků Zn sloužila pouze k vizualizaci vybraných vzorků a pořízení jejich řezů v rovině osy x (Obr. 72).

Na Obr. 73 a-f je možné pozorovat nepovlakované vzorky Zn, kde je jednoznačně vidět, že korozní degradace probíhala pouze v nepatrném rozsahu. Na povrchu Zn vzorků docházelo po 56 dnech expozice v 0,9 % NaCl k vzniku několika iniciačních míst koroze. Během tohoto drobného lokálního napadení se na povrchu Zn vytvořily korozní zplodiny a docházelo k nepatrnému úbytku materiálu, což je možné pozorovat na daných snímcích pořízených pomocí μ CT. V případě koroze vzorků Zn v HR se i po 56 dnech (Obr. 73 d) expozice zachoval původní tvar zkušebního materiálu.

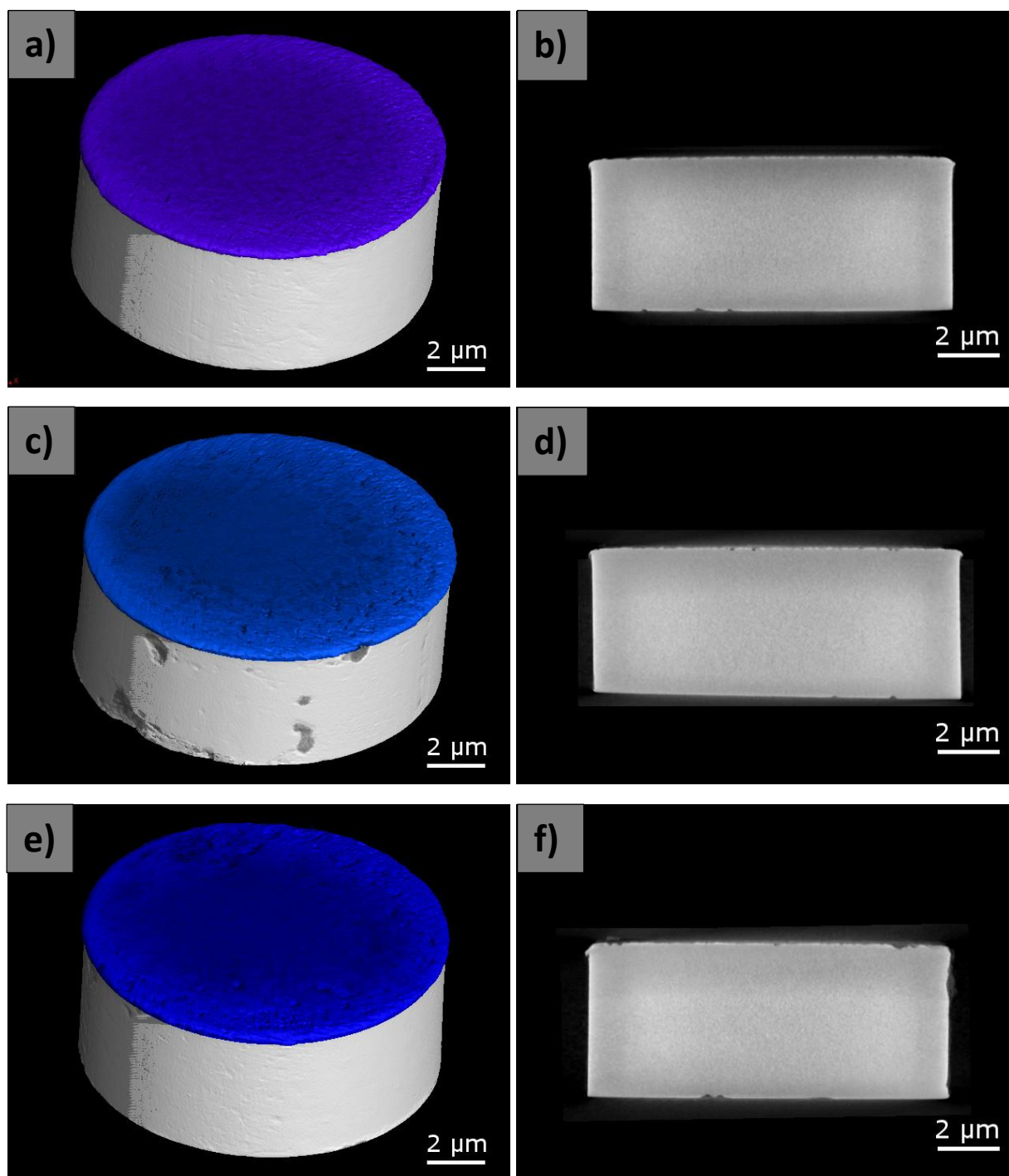


Obr. 72: Řez nepovlakovaných vzorků Zn po odstranění korozních zplodin po: 7 (a) a po 56 dnech (b) expozice v HR



Obr. 73: Vzhled nepovlakovaných vzorků Zn po odstranění korozních zplodin po: 7 dnech (a), 28 dnech (b), po 56 dnech (c, d) expozice v HR

V případě HA povlakovaných Zn vzorků byl na snímcích rovněž zkoumán průběh koroze. V řezech jednotlivých vzorků nebyla pozorována žádná iniciační místa korozní degradace. Analýza byla provedena pro časy 7, 28 a 56 dní korozní degradace, ze kterých vyplývá, že nedošlo k průniku korozního prostředí přes HA povlak a nedošlo k vzniku koroze. Na snímcích (Obr. 74) je HA povlak od substrátu oddělen modrou barvou. Na *Obr. 74 a-f* je kompaktní vrstva HA vytvořená metodou SAPS.



Obr. 74: Vzhled povlakovaných vzorků Zn před odstraněním korozních zplodin po: (a, b) 7 dnech, (c, d) 28 dnech a (e, f) po 56 dnech expozice v HR

5 DISKUZE

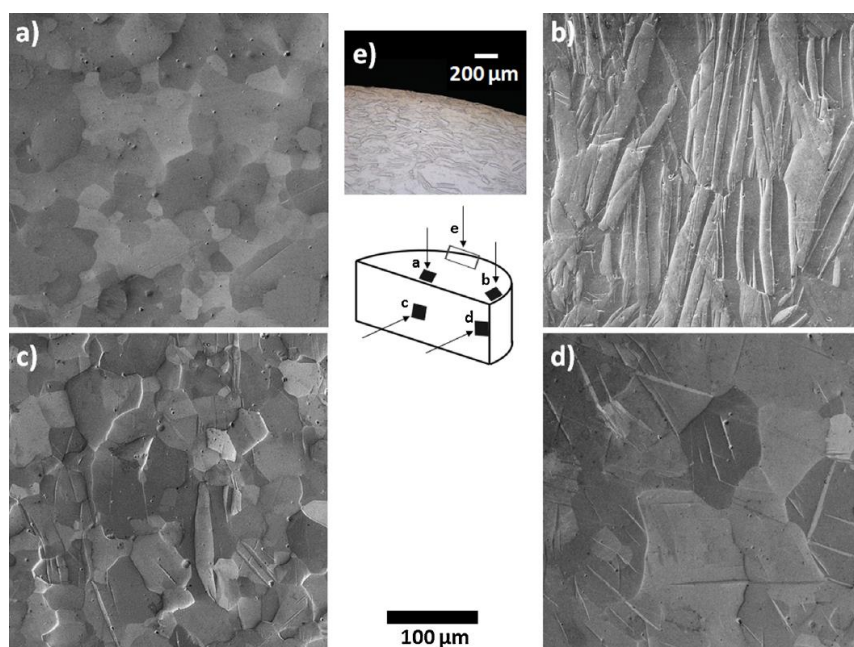
5.1 Vliv mikrostruktury na degradaci biodegradabilních materiálů

Mikrostruktura experimentálního materiálu (Mg a Zn) byla hrubozrnná a tvořena polyedrickými zrny se značným výskytem dvojčat.

V důsledku heterogenní struktury a větší velikosti zrn u Mg vzorků docházelo ke korozi přednostně na okraji vzorků, kde byla identifikována větší zrna. Na okraji byla naměřena i vyšší rychlost koroze. LIU a kol. se ve své studii zabývá závislostí velikosti zrn Mg na odolnosti vůči korozi. Ke zjemnění mikrostruktury Mg bylo v jeho studii použito tepelné zpracování, kdy nejlepších výsledků bylo dosaženo při použití nejvyšší rychlosti ochlazování. Tímto způsobem vznikla jemnozrnná struktura s nejmenší velikostí zrn, která vykazovala zároveň nejvyšší korozní odolnost v SBF roztocích. Ze závěru studie vyplývá, že ke zlepšení korozních vlastností v závislosti na velikosti zrn čistého Mg je nutné tepelné zpracování za definovaných podmínek [122].

Podstatný vliv na rychlost koroze má také přítomnost dvojčatové mikrostruktury, která se ve struktuře námi zkoumaného materiálu vyskytovala. Dle studie N. Aunguga přítomnost dvojčat podporuje anodické rozpouštění Mg slitiny AZ31 a zvyšuje její korozní rychlosti [123].

Vysvětlení výskytu lokální koroze a vysoké korozní rychlosti v případě zkoumaného Mg materiálu je také přítomnost nečistot (např. zbytkové množství Fe, Cu, Ni) snižující odolnost vůči korozi [124]. Další možné vysvětlení pro rozdílnou lokální korozi na okraji a středu Mg vzorků je výskyt zbytkového pnutí [125, 126, 127]. Některé z těchto faktorů nebo jejich kombinace snižují korozní odolnosti na okraji Mg vzorků. Nerovnoměrná korozní degradace Mg zdůrazňuje význam kontroly mikrostruktury zkoumaného materiálu pro výrobu implantátů.



Obr. 75: Mikrostruktura čistého Mg v různých směrech (dle schématu uprostřed)

5.2 Suspenze na bázi HA

K tvorbě povlaku na povrchu experimentálního materiálu (Mg, Zn) byl použit HA prášek, vyrobený chemickou precipitací za laboratorních podmínek. Výsledky ze SEM analýzy zobrazují aglomeráty HA prášku složených z jednotlivých částic HA (viz *Obr. 24*). Během výrobního procesu byly produkovány částice HA sférického tvaru s pravidelnou morfologií. Tento tvar HA částic je příznivý pro nástřik HA povlaku metodou SAPS, protože dochází k rovnoměrnému zahřátí jednotlivých částic a zároveň k rovnoměrné tvorbě splatů při dopadu částic na povrchu substrátu, díky čemuž je dosaženo vzniku kompaktního povlaku [128]. Další výhodou metody SAPS je tvorba povlaku s minimální porozitou [129].

Fázové složení (viz *Obr. 25*) ukazuje, že laboratorně vyrobený HA prášek neobsahuje žádné nečistoty a je přítomna pouze jedna fáze - 100 % HA. Produkovaný prášek splňuje požadavky na čistotu > 95 % stanované normou ASTM F1185-88 [100].

Vyroběný HA prášek byl použit k výrobě HA suspenze a její optimalizaci. Dle studie R. Jaworského [130] je možné pro nástřik metodou SAPS použít suspenzi bez přídavku dispergačního činidla. Tento postup byl použit i pro účely této práce. Vyroběná suspenze obsahovala 10 hm% HA a různý poměr destilované vody a isopropanolu. V HA suspenzi pouze na vodné bázi nedošlo k tvorbě HA povlaku, protože během nástřiku neproběhlo rychlé spalování HA suspenze v plameni. Zároveň nedošlo k potřebnému urychlení HA částic k tvorbě HA povlaku, jako je popsáno v práci L. Pawlowkého [128]. Další variantou bylo použití HA suspenze pouze na isopropanolovém základu, kdy rovněž nebyl vytvořen kompatní HA povlak, protože došlo vlivem vysoké teploty k roztavení povrchu substrátu. Optimální poměr složení suspenze byl 1:1 voda/isopropanol. Po aplikaci této suspenze byl na povrchu čistého Mg i ultračistého Zn vytvořen kompaktní HA povlak.

Analýza distribuce velikosti částic HA prášku prokázala výskyt dvou hlavních frakcí. Bimodální distribuce byla tvořena z většinového podílu (59 %) z HA submikronových částic. Zbývající část (41 %) představovaly mikronové částice HA o velikosti od 1 μm do 15 μm . Vzhledem k většinovému výskytu částic s pravidelnou morfologií s velikostí pod 1 μm byl prášek považován jako vhodný pro použití k výrobě koloidní suspenze pro SAPS.

Tloušťka vytvořeného HA povlaku na Mg a Zn vzorcích splňuje optimální rozmezí 50 až 200 μm . Příliš silný HA povlak (nad 200 μm) představuje lepší korozní ochranu, ale má tendenci být křehký, a vlivem zbytkového napětí dochází k jeho praskání. Naopak slabý HA povlak vykazuje minimální korozní ochranu kovového substrátu a rychleji se rozpouští v prostředí *in vivo* [104]. Tloušťka HA povlaku je závislá na několika parametrech, mezi které se řadí např. množství přiváděné suspenze do hořáku, vzdálenost hořáku od povrchu substrátu, průtok přiváděných plynů, rychlost posuvu hořáku, účinnost depozice aj. Substráty s vyšší tloušťkou HA povlaku zůstávají v lidském těle delší dobu, protože mají vyšší korozní ochranu.

Tloušťka povlaku se během experimentu lišila v závislosti na naměřené drsnosti povrchu Mg substrátu. Největší tloušťka HA povlaku byla zaznamenána na povrchu Mg substrátu po dvoukrokové předúpravě. Daná předúprava zahrnovala konvenční tryskání částicemi Al_2O_3 , po kterém následovalo elektrochemické moření. Tímto způsobem předúpravy bylo dosaženo největší tloušťky vytvořeného HA povlaku 94,58 μm . Nejmenší tloušťka HA vrstvy byla zaznamenána u substrátu Zn – 62,14 μm .

Na povrch Mg a Zn byl nástřikán HA povlak s nulovou porozitou (pod 5 %). V HA povlaku nebyla pozorována přítomnost otevřených ani uzavřených pórů, které se běžně po nástřiku HA prášku metodou APS vyskytují ve vytvořené vrstvě. Porozita komerčně dostupných HA povlaků

je velmi různorodá a může dosahovat hodnoty až 50 %. Porozita HA povlaku je zejména ovlivněna teplotou a rychlostí HA částic. Mezi další vlivy se řadí vzdálenost nástřiku, proud, průtok plynu, rychlost přidávání prášku nebo suspenze [131]. Porozita HA povlaku hraje důležitou roli během nového růstu a ulpívání buněk na povrchu implantátu, a tím pozitivně ovlivňuje růst nové kosti [132].

Z EDS analýzy chemického složení vyplývá, že HA povlak sestává z O_2 , P a Ca. Rozdílnost v mikrostruktuře povlaku snímaného v módu BSE byl způsoben rozdílným poměrem Ca/P, který se v obou případech blížil hodnotě 1,67, který je stechiometricky charakteristický pro HA. A dále rozdílným obsahem Ca v obou zkoumaných fázích vyskytujících se v mikrostruktuře povlaku.

Analýza provedená pomocí rentgenové práškové difrakce (RTG) prokázala, že v případě HA prášku i vytvořeného HA povlaku se jedná v obou případech o čistý HA. Difraktogramy se vzájemně liší tvarem píků. Ty jsou v případě prášku rozšířené a mají nižší intenzitu, to ukazuje na menší velikosti koherentních domén (krystalitů). Pomocí Sherrerovy rovnice byla z šířky difrakčních linií vypočtena průměrná velikost krystalitů: 16 nm pro práškový HA a 59 nm pro HA povlak. Z naměřených výsledků tedy vyplývá, že při SAPS nástřiku nedošlo k nežádoucí fázové transformaci ani kontaminaci povlaku, pouze k nárůstu velikosti krystalů vlivem teplot.

5.3 Mechanismus koroze čistého Mg a HA povlakovaného Mg

Za použití analytických technik byl identifikován korozní mechanismus čistého Mg, který úzce souvisel s jeho heterogenní strukturou. Vlivem plastické deformace použitých Mg vzorků byl identifikován odlišný průběh koroze na okraji a ve středu Mg vzorků.

Na počátku koroze Mg docházelo ke vzniku lokální především důlkové koroze, kdy byl identifikován vznik trhlin a důlků, které se dále šířily podél hranic zrn. Hořčík patří mezi velmi reaktivní materiály. Všechny nečistoty vyskytující se v Mg struktuře působí z důvodu jeho nízkého elektrochemického potenciálu (2,372 SHE) jako katody a podporují anodické rozpouštění Mg. Během koroze Mg měly nečistoty přítomné v materiálu tendenci se oddělit na hranicích zrn, což způsobilo prohloubení a růst iniciačních míst korozní degradace Mg. Jednalo se o obdobný mechanismus mikrog galvanické koroze, který byl popsán ve vědecké práci G. Songa [133]. V této studii koroze Mg během prvních dní prudce stoupala a následně cca po 5 až 7 dnech imerzní korozní zkoušky začala rychlost koroze klesat. Obdobný průběh koroze Mg byl identifikován během dizertační práce v obou korozních prostředích nezávisle na povrchové úpravě vzorků Mg. Wang Y. a kol. popsal rovněž ve své práci průběh koroze čistého Mg v korozním prostředí SBF. Koroze zde probíhala vysokou rychlostí do 5. dnů expozice. Po uplynutí této expoziční doby došlo k poklesu korozní rychlosti, která dále pozvolna klesala. Vysoká korozní rychlost na počátku experimentu byla dle Y. Wanga způsobena absencí ochranné vrstvy $Mg(OH)_2$. Díky tvorbě této vrstvy došlo ke snížení korozní rychlosti, která nejprve prudce klesla a následně se pomalu snižovala v závislosti na rostoucí době expozice. Chloridové ionty v 0,9 % NaCl a v SBF roztoku napadají pasivační vrstvu $Mg(OH)_2$ a mění ji na nestabilní a ve vodě rozpustný $MgCl_2$, a tím zvyšují její porozitu. Výsledkem je, že přes pasivační vrstvu $Mg(OH)_2$ dochází k přímému kontaktu korozního prostředí se zkoumaným materiálem a následně k jeho degradaci [134].

Korozní mechanismus nepovlakovaného a povlakovaného Mg se značně lišil. Iniciační místa se u koroze Mg s HA povlakem nacházela po celém povrchu vzorku, a ne pouze na okrajích. Koroze povlakovaných Mg vzorků probíhá dle výsledků v menším rozsahu rovnoměrněji. X. Xiao a kol. se ve své práci zabýval vlivem HA povlaku na korozní degradaci Mg slitiny AZ60

v prostředí *in vivo*. Z výsledků studie vyplývá, že během prvního měsíce nebyl pozorován výrazný rozdíl v rozsahu korozního napadení nepovlakované a HA povlakované Mg slitiny. Podstatný rozdíl v korozní degradaci byl identifikován po uplynutí 3 měsíců expozice, kdy činil hmotnostní úbytek nepovlakovaných vzorků 1,42 g a povlakovaných vzorků 0,23 g. Po třech měsících byl tedy rozdíl v rozsahu korozní degradace nepovlakovaných a povlakovaných vzorků téměř o 85 %. Vzorky s HA povlakem korodovaly nižší rychlostí, a tím byla potvrzena efektivní korozní ochrana HA povlaku v případě Mg slitiny AZ60 [134]. Výsledky této studie potvrdily téměř identické chování Mg vzorků použitých v dizertační práci, kdy se počáteční hodnoty rychlosti koroze lišily minimálně a s rostoucí dobou expozice v obou korozních prostředích se rozdíl postupně zvětšoval. Po ukončení doby experimentu 56 dní nebyl stále identifikován výrazný rozdíl v korozní degradaci nepovlakovaných a povlakovaných vzorků Mg v 0,9 % NaCl. V prostředí HR byl ovšem rozdíl podstatný. Pro podrobnější ověření účinnosti korozní ochrany HA povlaku na povrchu čistého Mg je nutné prodloužení expoziční doby imerzní korozní zkoušky Mg materiálu.

Rovněž studie Witte F. a kol. potvrdila účinnost HA povlaku jako ochrany vůči korozi. Korozní degradace Mg slitin použitých v této studii ukazují, že HA povlak má výrazný vliv na korozi Mg matrice, protože zvyšuje její korozní odolnost v agresivním prostředí mořské vody obohacené o buňky. Průběh korozní degradace byl v této studii opět obdobný. Zpočátku koroze probíhala vysokou rychlostí a následně se v závislosti na době expozice stabilizovala a začala postupně klesat [135].

K vizualizaci hloubky koroze byla využita nedestruktivní technika profilové analýzy. Průměrná hloubka koroze po 56 dnech expozice byla u nepovlakovaných vzorků Mg vyšší v obou korozních prostředích v porovnání s Mg s HA vrstvou. Zkoumán byl rovněž vliv zvolené předúpravy před SAPS na povrch Mg, kdy výsledky ukázaly, že v případě aplikace elektrochemického moření vykazovaly vzorky Mg dle profilové analýzy menší hloubku korozního napadení. Výsledky z profilové analýzy nekorespondují s naměřenou korozní rychlostí. Lze předpokládat, že odchylka byla způsobena rozsahem korozní degradace a velikostí měřené plochy, která nepokryla všechna významná ložiska koroze.

Důležitý ukazatel popisující mechanismus koroze Mg bylo měření pH. Naměřené pH vykazuje analogický průběh u vzorků Mg bez ohledu na povrchovou úpravu v obou korozních prostředích. Hodnota pH se zvyšovala od 6,6 v případě 0,9 % NaCl a od 7,82 u HR. Nárůst pH v HR probíhal prudce během 1. týdne, následně se nárůst pH zastavil kolem hodnoty 10,5 a v průběhu dalších dní se pH již výrazně nezměnilo. Výsledky korespondují s naměřenými hodnotami korozních rychlostí Mg vzorků v obou korozních prostředích. Během růstu pH proběhla celková alkalizace okolního prostředí. K tomuto procesu došlo vlivem katodické reakce, která probíhala během korozní degradace Mg, při níž se redukuje voda za vzniku vodíku a OH^- . Na povrchu vzorků se následně vytváří $\text{Mg}(\text{OH})_2$, proto se vyšší hodnoty pH očekávají v těsné blízkosti vzorků Mg. Pro stabilní vrstvu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ je zapotřebí se pohybovat kolem hodnot 11,5 [132]. Vrstva $\text{Mg}(\text{OH})_2$ je nestabilní v prostředí *in vivo* (pH 7,4 – 7,6) a pravděpodobně v tomto prostředí by koroze čistého Mg probíhala ještě rychleji v porovnání s podmínkami experimentu *in vitro*, které byly zvoleny v této práci. Definice správných podmínek testů *in vitro*, které by se co nejvíce přiblížily simulaci prostředí lidského těla, je stále otevřená otázka, např. jsou navrhovány nové typy SBF roztoků, blížící se více svým složením prostředí lidského těla [136]. V lidském těle se obvykle pohybuje hodnota pH okolo 7, ale tato hodnota se může vlivem vnějších podnětů (např. úraz, nerovnováha v biologickém systému,

infekce a další faktory) pohybovat v rozmezí pH 3 – 9. Po operaci se hodnota pH pohybuje obvykle v rozmezí 5,3 až 5,6 [137].

Koroze nepovlakované a povlakované Mg matrice byla velmi rychlá a docházelo k uvolňování velkého množství korozních zplodin do okolního 0,9 % NaCl roztoku v daleko větší míře než v HR. Tyto výsledky byly potvrzeny pozorovaným nárůstem koncentrace Mg^{2+} v obou korozních prostředích. Během degradace Mg matrice se uvolňovaly do imerzního prostředí ionty Mg^{2+} . V případě povlakovaných vzorků Mg byla naměřena 10krát nižší koncentrace Mg v HR v porovnání s nepovlakovaným Mg. Z naměřených výsledků ICP analýzy je možné určit rychlost koroze, ale je nutné počítat s tím, že velká část frakce Mg^{2+} produkované během anodické reakce se vysráží přímo na povrchu vzorku.

U povlakovaných vzorků Mg byla provedena ICP EOS analýza kromě iontů Mg^{2+} pro další prvky: (i) Ca a (ii) P. Výsledky analýzy ukázaly vliv předúpravy povrchu Mg před nástřikem HA. Po elektrochemickém moření Mg docházelo k nižšímu uvolňování Mg^{2+} do obou korozních prostředí než za použití předúpravy konvenčním mechanickým tryskáním pomocí Al_2O_3 . Po 7 dnech koroze povlakovaného Mg v HR nastal pokles koncentrace Ca i P. Prvky byly na povrchu povlaku z HA vysráženy ve formě stabilních chemických sloučenin. Tento průběh poklesu a nárůstu koncentrace Ca a P byl pozorován nezávisle na způsobu předúpravy vzorků Mg před nástřikem HA metodou SAPS.

Během korozní zkoušky povlakovaných vzorků Mg v 0,9 % NaCl a v HR probíhala anodická reakce, při které byl uvolňován H_2 do korozního prostředí (analogicky jako u čistého Mg). Lze předpokládat, že na povrchu Mg substrátu došlo během předúpravy nebo nástřiku SAPS k infiltraci a akumulaci vodíku do jeho krystalické mřížky. Po ponoření Mg vzorků do imerzního prostředí došlo k uvolnění H_2 , který způsobil poškození HA povlaku. Narušením povlaku došlo k přímému kontaktu Mg substrátu s korozním prostředím, což následně vedlo ke korozní degradaci zkoumaného materiálu. Liu D. a kol. ve své práci popisuje výrobu HA povlaku pomocí hydrotermální a elektrochemické techniky. Při elektrochemickém nanášení HA byl pozorován rovněž vznik trhlin v HA povlaku. Působením vodíku se trhliny zvětšovaly a vedly ke vzniku velkých prasklin a děr v HA povlaku [138]. Vlivem produkce H_2 a tvorbou $Mg(OH)_2$ pod HA povlakem docházelo ke zhoršení přilnavosti povlaku a v některých případech i k odtržení a delaminaci HA povlaku od zkoumaného Mg substrátu.

Rozpad HA povlaku probíhal od středu vzorků Mg, kde byl po dobu expozice v korozním prostředí pozorován vznik prvních trhlin, které se šířily a vedly k celkové delaminaci HA vrstvy. K rozpadu HA povlaku dochází vlivem rychlého rozpouštění nebo příliš rychlé resorpce HA povlaku, v důsledku čehož může dojít ke ztrátě přilnavosti a mechanické fixaci nebo delaminaci povlaku, což vede k celkovému rozpadu HA povlaku. Naopak pomalá kontrolovaná resorpce vede k dlouhodobé stabilitě povlaku a zároveň obnovení kostní tkáně. Řízená resorpce závisí na řadě faktorů, jako jsou: druh materiálu, tvarová rozmanitost, topografie povrchu, mechanické zatížení, chirurgická technika a v neposlední řadě na kvalitě kostní tkáně. Resorpce HA povlaku hraje důležitou funkci při tvorbě vazby kost-implantát [104]. Dle studie Bauera existují 4 mechanismy rozpadu HA povlaku: (i) rozpuštění HA povlaku za neutrálního pH, (ii) osteoklastová resorpce HA povlaku jako součást kostní remodelace, (iii) oddělení HA povlaku od substrátu v důsledku nedostatečné vazby mezi povlakem a substrátem a (iv) abraze v důsledku nedostatečné fixace [139]. Tyto mechanismy byly ještě doplněny ve vědecké práci Grosse a kol. o dvě další: praskání vlivem zbytkového napětí na povrchu HA povlaku a přednostní rozpouštění amorfni fáze a následná produkce volných krystalických nečistot [140]. Hydroxyapatitový povlak vytvořený na povrchu Mg vzorků dle vizuálního hodnocení podlehl

celkové delaminaci, která mohla být způsobena nedostatečnou tloušťkou HA povlaku nebo jeho nízkou krystalinitou [104]. Předčasný rozpad povlaku způsobil, že ochrana proti korozní degradaci Mg matrice nebyla oproti očekávání dostatečná.

Po odstranění vrstvy korozních produktů a zbytkového množství HA bylo potvrzeno několik skutečností: (i) korozní degradace v 0,9 % NaCl probíhala daleko rychleji než v HR, (ii) korozní mechanismus nepovlakovaného a HA povlakovaného Mg byl odlišný; (iii) čistý nepovlakovaný Mg korodoval přednostně na okrajích vzorků. Snížení korozní rychlosti čistého Mg bylo jednoznačně pozorováno při degradaci v prostředí simulující podmínky lidského těla v HR. Korozní degradace povlakovaných vzorků Mg po 56 dnech imerzní zkoušky probíhala o 27,3 % pomaleji v porovnání s čistým materiálem. V případě rozdílu v rychlosti koroze v agresivním 0,9 % NaCl nebyl rozdíl tak výrazný jako u HR. Přesto lze konstatovat, že nanesením HA povlaku došlo u vzorků Mg k mírnému poklesu korozní rychlosti, a to o cca 2 %. K poklesu korozní rychlosti v 0,9 % NaCl došlo pouze u vzorků, které byly před nástřikem HA suspenze podrobeny konvenčnímu tryskání Al_2O_3 . V případě dvoukrokové předúpravy zahrnující elektrochemické moření nebyl pokles rychlosti koroze prokázán. Tento jev mohl být způsoben nedostatečnou adhezí HA povlaku k substrátu, a tím došlo k narušení ochranného HA povlaku. Následně proběhlo přímé korozní napadení Mg substrátu prostředím bohatém na agresivní ionty Cl^- .

Pomocí metody μCT byly dále získány hodnoty korozních rychlostí a grafické rozložení korozní degradace u nepovlakovaných a povlakovaných Mg vzorcích. Z pohledu objemového úbytku získaná data korespondují s výsledky běžně užívané gravimetrické metody.

5.3.1 Rychlost korozní degradace Mg a Mg s povrchovou úpravou na bázi HA

Rozdíl v rychlosti koroze v imerzních prostředích byl způsoben absencí uhličitánů v korozní vrstvě po expozici v 0,9 % NaCl. Lze předpokládat, že uhličitany se nesrážejí na Mg vzorcích po expozici v 0,9 % NaCl v důsledku absence jiných anorganických iontů v tomto roztoku. V HR jsou obsaženy anorganické ionty stejného složení jako v prostředí sloužícího k udržení osmotické rovnováhy pro buněčné kultury. Z tohoto důvodu obsahuje HR mimo jiné značné množství uhličitánů a fosforečnanů aj. [111, 112]. Rozdíl v chemickém složení korozních produktů mezi 0,9 % NaCl a HR vysvětluje nepatrné rozdíly i ve velikosti a morfologii zkoumaných krystalů na povrchu nepovlakovaných nebo povlakovaných Mg vzorků.

Maximální hodnota rychlosti koroze u vzorků Mg byla naměřena po 1. týdnu expozice v obou korozních prostředích opět nezávisle na způsobu úpravy povrchu Mg vzorků. Dále již nebyl u Mg pozorován v závislosti na čase takto výrazný růst korozní rychlosti. Naopak se s časem korozní rychlost snižovala a stabilizovala [141].

Korozní vrstva na povrchu Mg, která se vytvořila po expozici v 0,9 % NaCl, byla složená pouze z $\text{Mg}(\text{OH})_2$, která je přirozeně špatně odolná vůči korozi, a tudíž neposkytuje dostatečnou ochranu proti korozní degradaci ve fyziologických prostředích a obzvlášť v prostředích s velkým obsahem chloridových iontů [142]. Po korozi v HR byla identifikována ve vrstvě korozních zplodin přítomnost uhličitánů. Jejich výskyt vysvětluje nižší korozní rychlost v porovnání s rychlostí koroze v 0,9 % NaCl. Uhličitany poskytují lepší ochranu vůči korozi než $\text{Mg}(\text{OH})_2$, protože jsou chemicky stabilnější. Uhličitany vykazují nižší rozpustnost ve vodném prostředí, a tím tvoří pasivační vrstvu, která je více odolná vůči korozi než vrstva pouze na bázi $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Vliv uhličitánů na korozní degradaci čistého Mg byl rovněž zkoumán ve studii Li Z. a kol., kde byl identifikován vliv rozdílného přídavku uhličitánů a fosforečnanů do použitých SBF roztoků, konkrétně závislost rychlosti koroze čistého Mg na koncentraci uhličitánů a fosforečnanů. Z výsledků vyplývá, že nejnižší korozní rychlosti Mg bylo dosaženo v SBF roztoku obsahujícího největší přidané množství uhličitánů a fosforečnanů [143].

U HA povlakovaných Mg vzorků nebyl pozorován vliv způsobu předúpravy Mg vzorků na zpomalení korozní degradace v 0,9 % NaCl. V případě koroze v HR byl identifikován odlišný stav. Nižší rychlost koroze byla stanovena po předúpravě konvenčním tryskáním (před SAPS). Naopak vyšší korozní rychlost v HR byla naměřena u povlakovaných vzorků Mg po elektrochemické předúpravě. Tato hodnota se nepatrně lišila od korozní rychlosti nepovlakovaného Mg. Vliv elektrochemického moření na HA povlak na vzorcích Mg byl sporný. Působením elektrochemického moření bylo dosaženo větší drsnosti povrchu substrátu, což mělo pozitivní vliv na adhezi a tloušťku naneseného HA povlaku [144]. Ovšem po delaminaci HA povlaku a proniknutí korozního prostředí přes HA vrstvu došlo k urychlení koroze Mg. Tento jev byl způsoben vyšší drsností povrchu Mg substrátu těsně pod povrchem HA povlaku. Ovlivnění korozní degradace Mg slitin o různých drsnostech ve své práci popisuje G. Song. Z jeho výsledků vyplývá, že se vzrůstající drsností povrchu Mg a jeho slitin dochází také k nárůstu jeho korozní rychlosti [145].

Povlakované vzorky v závislosti na době expozice podléhají korozní degradaci, která vykazuje rovnoměrnější uspořádání iniciačních korozních míst. Ve studii S. Hiromoty a kol. bylo k ověření účinnosti HA povlaku provedeno několik korozních zkoušek (cyklická suchá a mokrá metoda, elektrochemické měření) na čistém Mg a Mg slitinách: AZ1, AZ61 a AZ91, které probíhaly v agresivním prostředí mořské vody. Tato studie potvrdila výsledky, získané během dizertační práce. Povlak na bázi HA poskytuje Mg vzorkům ochranu proti korozi a snižuje korozní rychlost, a to jak v prostředí 0,9 % NaCl, tak zejména v prostředí SBF, tj. v HR. [146].

5.4 Mechanismus koroze ultračistého Zn a Zn s povlakem HA

Ke korozní degradaci ultračistého nepovlakovaného a povlakovaného Zn docházelo v minimálním rozsahu. Korozní zplodiny na nepovlakovaném Zn byly tvořeny jemnými drobnými krystalky, které lokálně tvořily celistvější strukturu. Po expozici vzorků v obou korozních prostředích nebyl pozorován rozdíl v morfologii korozních produktů. Obdobná struktura korozních zplodin Zn byla pozorována ve studii E. Diler a kol., který zkoumal korozní chování čistého Zn a jeho slitin v prostředí solné mlhy [69].

Produkty koroze se na povrchu nepovlakovaných Zn vzorků tvořily po 14 dnech expozice v 0,9 % NaCl. V HR se korozní zplodiny na povrchu Zn začaly tvořit až po 49 dnech expozice. K celkovému pokrytí povrchu nepovlakovaného Zn korozními produkty nedošlo ani po 56 dnech expozice v obou korozních prostředích. U nepovlakovaných ani povlakovaných vzorků nebyla pozorována významná změna tvaru v porovnání s původním stavem materiálu. Naměřené výsledky potvrzují vynikající korozní odolnost Zn vzorků.

Analýza fázového složení korozních produktů pomocí RTG prokázala, že po korozi nepovlakovaného Zn v 0,9 % NaCl se na povrchu Zn vyskytují korozní zplodiny složené ze ZnO a chloridů ve formě $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$ a ZnCl_2 . Po korozi v HR byly identifikovány na povrchu Zn odlišné fáze, konkrétně se jednalo o ZnO a uhličitany ve formě $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ a $\text{Mg}(\text{CO})_3$. Tyto chemické sloučeniny se na povrchu nepovlakovaného Zn tvořily díky rozmanitému složení HR [111]. Jednotlivé fáze obsažené v produktech koroze povrchu nepovlakovaného Zn po korozní

degradaci v obou korozních prostředí odpovídají produktům koroze vytvořených po expozici v korozním prostředí obsahující chloridové ionty [147]. Pro tvorbu těchto produktů byl zároveň nutný přístup atmosférického vzduchu, který byl zabezpečen otevřenou imerzní zkouškou [148].

Během analýzy RTG byl u povlakovaných Zn vzorků po 7 dnech expozice v 0,9 % NaCl pozorován vznik malého množství (4,1 %) ZnO, jehož množství v závislosti na době expozice vzrůstalo. Po imerzní zkoušce HA povlakovaných Zn vzorků byl po 7 dnech expozice v HR identifikován 99,6 % čistý HA. Komplexnější chemické složení korozních produktů u povlakovaných vzorků Zn bylo pozorováno až po 56 dnech expozice, kdy docházelo ke vzniku Zn uhličitanů, konkrétně $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$. V případě korozní degradace povlakovaných Zn vzorků v HR nebyla identifikována ani po 56 dnech expozice fáze ZnO, na rozdíl od nepovlakovaných vzorků. Výsledky RTG analýzy potvrdily vynikající korozní odolnost vytvořené HA vrstvy na povrchu Zn substrátu.

Ke grafickému zobrazení hloubky korozního napadení byla použita profilová analýza. Výsledky měření ukázaly pouze nepatrné rozdíly drsnosti Zn ve výchozím nepovlakovaném a povlakovaném stavu před a po korozní imerzní zkoušce. Provedené testy potvrzují, že Zn podléhá korozi v 0,9 % NaCl a v HR pouze v nepatrném rozsahu.

Mechanismus korozní degradace Zn úzce souvisí s hodnotou pH korozního prostředí. Na začátku imerzní zkoušky se pH v HR rovnalo hodnotě pH krevní plazmy. Během prvních dnů korozní zkoušky nepovlakovaných Zn vzorků pH v 0,9 % NaCl mírně rostlo a ustálilo se na hodnotě 7,93. V případě HR se pH pohybovala v rozmezí 7,8 – 8,23. U povlakovaných Zn vzorků byla naměřena změna pH v 0,9 % NaCl v rozsahu od 6,6 do 8,46 a v HR 7,82 – 8,9. Analýza pH v obou korozních prostředích nepovlakovaných a povlakovaných vzorků Zn ukázala, že při porovnání jednotlivých sérií vzorků Zn se naměřené hodnoty pH lišily pouze minimálně. Při korozi Zn došlo k mírné alkalizaci korozního prostředí. Koroze Zn probíhala převážně rovnoměrně po celém povrchu vzorku. Korozní mechanismus Zn úzce souvisí s hodnotami pH a charakterem vnějšího prostředí, ve kterém koroze probíhá [149].

V rozsahu pH hodnot 6 až 12,5 se nachází oblast stability Zn, mimo dané rozmezí dochází k výraznému zvýšení a zrychlení korozní degradace. Mechanismus koroze Zn probíhá dle dvou dílčích reakcí: oxidační a redukční. Během anodické (oxidační) reakce dochází k přechodu kovového zinku na zinečnaté ionty. Uvolněné elektrony jsou spotřebovávány při depolarizační (katodické) redukci. Běžnou katodickou reakcí je redukce kyslíku nebo vodíku. Během experimentu vzorky byly umístěny v korozních prostředích, kde nebyla překročena mezní hodnota pH, při které koroze Zn probíhá vyšší rychlostí [5].

U nepovlakovaného Zn docházelo k nárůstu koncentrace Zn^{2+} v závislosti na čase. Na rozdíl od povlakovaných Zn vzorků, u kterých nejprve došlo k prudkému vzrůstu koncentrace Zn^{2+} , následně docházelo k pozvolnému poklesu v obou expozičních prostředích. Získané výsledky dokazují vysokou odolnost ultračistého Zn během imerzní zkoušky v roztoku simulujícího prostředí lidského těla (HR). Po 56 dnech expozice Zn v HR byla naměřena koncentrace 43,7 ppm. Získané výsledky nepřesahovaly tolerovatelný denní limit (40 mg/den pro dospělého člověka) [65]. Odlišný průběh byl sledován v případě uvolňování Ca do HR. V případě 0,9 % NaCl byl průběh nárůstu koncentrace Ca obdobný jako u koncentrace Zn^{2+} . Rozdíl byl pozorován po korozní zkoušce povlakovaných Zn vzorků v HR, kdy došlo nejprve k poklesu koncentrace Ca. Po uplynutí 7 dní expoziční zkoušky HA povlakovaného Zn začala koncentrace Ca v HR stoupat. S velkou pravděpodobností došlo k vysrážení Ca na povrchu povlakovaného Zn ve formě uhličitanů $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Analýza koncentrace P nebyla možná ani v jednom z korozních prostředí, protože se tyto hodnoty pohybovaly pod mezí detekce přístroje.

5.4.1 Rychlost korozní degradace Zn a Zn s povrchovou úpravou na bázi HA

Rychlost koroze nepovlakovaného i povlakovaného Zn probíhala v řádu $\mu\text{m.rok}^{-1}$. Naměřené výsledky dokazují vysokou odolnost Zn vůči korozní degradaci v obou korozních prostředích.

Po aplikaci HA povlaku na povrch Zn bylo pozorováno, že po celou dobu expozice zůstal povlak celistvý a kompaktní. Po mechanickém odstranění HA povlaku z povrchu Zn nebylo identifikováno místo korozního napadení. Tato skutečnost opět prokázala vysokou korozní odolnost produkovaného HA povlaku, díky kterému nedošlo v případě Zn vzorků k přímému kontaktu korozního prostředí (0,9 % NaCl a HR) a povrchu Zn substrátu.

Korozní degradaci Zn v biologickém prostředí *in vivo* ve své studii popsal P. K. Bowen a kol., který zkoumal Zn pro použití v oblasti kardiologie pro výrobu biodegradabilního kardiovaskulárního stentu. Experiment byl proveden v časovém rozmezí 1,5; 3; 4,5 a 6 měsíců. Vzorky byly aplikovány do břišní aorty krysy. Dle výsledků probíhala koroze Zn během 1,5 až 3 měsíců minimálně. Po uplynutí čtyř měsíců bylo již pozorováno výrazné korozní napadení. Produkty koroze v případě prvních dvou časových intervalů (1,5 a 3 měsíců) byly dle studie tvořeny pouze oxidem zinečnatým [4].

Zinek vykazuje hodnoty korozní rychlosti blíží se nule, přesto je tento materiál řazen mezi biodegradabilní materiály. Vysvětlení poskytuje studie J. Chenga, který uvádí, že Zn je nevhodný pro krátkodobé aplikace jako biologicky rozložitelný implantát. Může však nalézt uplatnění jako materiál k výrobě rozložitelných stentů. Z dlouhodobého hlediska Zn podléhá ve fyziologickém prostředí korozi a produkty jeho koroze jsou v tomto okolí rozpustné. Výzkum J. Chenga se také zabýval cytotoxicitou Zn a jeho korozních zplodin, kdy Zn nevykazoval žádnou zjevnou cytotoxicitu vůči buňkám ECV304. Problémy a nižší životaschopnost způsoboval Zn u buněk typu L929. Ze studie vyplývá, že pro další výzkum Zn v oblasti medicíny je nutné jednoznačně prokázat jeho biokompatibilitu [5].

Ke zlepšení biokompatibility a zvýšení korozní rychlosti čistého Zn je dle H. F. Li možné použít vedle Zn k tvorbě jeho binárních slitin Mg, Ca a Sr. Tyto prvky zvyšují biokompatibilitu a snižují cytotoxicitu binárních slitin Zn. Korozní rychlost čistého Zn byla pozitivně zvýšena přidávkou Mg, nebo Ca, anebo Sr. V daném pořadí: $\text{Zn} < \text{Zn-1Mg} < \text{Zn-1Ca} < \text{Zn-1Sr}$, kde byla naměřena nejvyšší rychlost koroze [150].

Zn a jeho slitiny vykazují velký potenciál v oblasti vývoje biodegradabilních materiálů. Vykazují lepší korozní vlastnosti než Mg a jeho slitiny a při korozi není pozorován ani prudký vývoj vodíku jako v případě Mg a jeho slitin. Nicméně je nadále nutné na Zn a jeho slitinách provést řadu testů *in vitro* a *in vivo*, které by objasnily korozní chování, cytotoxicitu korozních zplodin a biokompatibilitu těchto biodegradabilních materiálů pro možné aplikace v medicíně [18].

6 ZÁVĚR

V rámci dizertační práce bylo studováno korozní chování dvou čistých kovů: (i) Mg a (ii) Zn vyrobených v podobě tvářených tyčí o průměru 12,7 mm. Dále byla práce zaměřena na tvorbu HA prášku a následně HA povlaku metodou SAPS a jeho vliv na korozní chování Mg a Zn. Imerzní korozní zkouška probíhala v rozdílných korozních prostředích: (i) v 0,9 % NaCl a (ii) v Hankově roztoku dle ČSN ISO 11845 [108]. Z provedených testů lze formulovat následující závěry:

- Mikrostruktura čistého Mg vykazuje značnou strukturní heterogenitu na okraji a ve středu zkoumaného materiálu. V mikrostruktuře Mg byla pozorována rozdílnost ve velikosti zrna a dvojčatová struktura.
- Mikrostruktura Zn vykazovala jednotnou strukturu s výskytem dvojčat. Za laboratorních podmínek byl syntetizován HA prášek o 100 % čistotě, jehož částice měly sférický tvar. Majoritní podíl HA prášku dosahoval velikosti pod 1 μm .
- Pro nástřik metodou SAPS byla vyrobena stabilní 10 % HA koloidní suspenze o poměru 1:1 voda/isopropanol. Vodná HA suspenze a čistě isopropanolová HA suspenze byly hodnoceny jako nevyhovující, protože nedošlo ani v jednom případě k tvorbě HA povlaku na povrchu substrátu.
- Na povrchu Mg a Zn byl metodou SAPS vytvořen kompaktní neporézní HA povlak o požadované tloušťce $\geq 50 \mu\text{m}$. V HA povlaku nebyla identifikována jiná fáze a jednalo se o 100 % HA.
- Během korozní degradace Mg a Zn v rozdílných korozních prostředích 0,9 % NaCl a HR nedocházelo k rozpouštění vytvořeného HA povlaku. V případě Mg se HA povlak delaminoval po expozici v obou korozních prostředích. Povlak HA na povrchu Zn nevykazoval stopy porušení ani po nejdelší době korozní expozice v korozním prostředí.
- Korozní mechanismus nepovlakovaného Mg měl lokální charakter, kdy intenzita iniciačních míst rostla v závislosti na čase expozice. Korozní degradace čistého Mg probíhala kvůli heterogenitě mikrostruktury přednostně na okrajích vzorku a postupovala směrem do jeho středu. Korozní mechanismus založený na anodické a katodické reakci Mg s korozním prostředím 0,9 % NaCl a HR probíhal rozdílnou rychlostí, kdy vyšší rychlost koroze byla identifikována v 0,9 % NaCl. V obou korozních prostředích docházelo k uvolňování korozních zplodin a zároveň k tvorbě korozní vrstvy na povrchu Mg. V 0,9 % NaCl se tato vrstva skládala pouze z $\text{Mg}(\text{OH})_2$. V HR se tvořila vrstva korozních zplodin obsahující uhličitany, které vykazují vyšší odolnost vůči korozi. Korozní mechanismus Mg úzce souvisí s charakterem korozního prostředí např. pH, rozpuštěné ionty, teplota aj.
- Koroze Mg s HA povlakem probíhala v agresivním prostředí 0,9 % NaCl o 2 % nižší rychlostí v porovnání s nepovlakovanými Mg vzorky. Ke korozní degradaci HA povlakovaného Mg v HR docházelo v podstatně nižším rozsahu, a to o 27,3 % nižší korozní rychlostí v porovnání s korozní rychlostí nepovlakovaného Mg. Použitím povrchové úpravy na bázi HA bylo dosaženo zpomalení korozní rychlosti čistého Mg v obou korozních prostředích.
- Korozní degradace nepovlakovaného Zn probíhala v 0,9 % NaCl v malém rozsahu, kdy teprve po 6 týdnech došlo ke vzniku lokální koroze, která se s rostoucím časem expozice šířila plošně. Koroze nepovlakovaného Zn v HR probíhala v minimálním rozsahu,

kdy ani po uplynutí nejdelší doby expozice (56 dnů) nebyly pozorovány významné hmotnostní úbytky a hodnoty korozních rychlostí se pohybovaly v jednotkách $\mu\text{m.rok}^{-1}$. Na povrchu Zn byla po expozici v HR zjištěna pouze drobná lokální napadení, kdy se na povrchu Zn lokálně iniciovaly zárodky korozních produktů.

- Korozní degradace povlakovaného Zn probíhala v minimálním rozsahu. Při srovnání koroze Zn s HA povlakem a čistého Zn byl pozorován pouze nepatrný rozdíl, kdy se korozní rychlosti téměř rovnaly. Povlak na bázi HA zůstal na povrchu Zn po celou dobu expozice v obou korozních prostředích celistvý a neporušený.

7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] WITTE, F., HORT, N., VOGT, C., COHEN S., KAINER, K. U., WILLUMEIT, R., FEYERABEND, F. Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2008, vol. 12, s. 63-72.
- [2] ZHENG, Y. F., GU, X. N., WITTE, F. Biodegradable metals. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2014, vol. 77, s. 1-34.
- [3] LI, N., ZHENG, Y. Novel magnesium alloys developed for biomedical application: A review. *Journal of Materials Science*. 2013, vol. 29, issue 6, s. 489-502.
- [4] BOWEN, P. K., DRELICH, J., OLDMAN, J. Zinc Exhibits Ideal Physiological Corrosion Behavior for Bioabsorbable Stents. *Advanced Materials*, 2013, vol. 25, issue 18, s. 2577-2582.
- [5] CHENG, J., LIU, B., WU, Y. H., ZHENG, Y. F., KAINER, K.U., WILLUMEIT, R., FEYERABEND, F. Comparative in vitro Study on Pure Metals (Fe, Mn, Mg, Zn and W) as Biodegradable Metals. *Journal of Materials Science*. 2013, vol. 29, issue 7, s. 619-627.
- [6] DOROZHNIKIN, S. V., ROUELLOU, B., RIOUAL, S., LESCOP, B., NGUYEN G.V., THIERRY D., FEYERABEND, F. Calcium orthophosphate coatings on magnesium and its biodegradable alloys: An Evolving, Multidisciplinary Endeavor. *Acta Biomaterialia*. Elsevier, 2014, vol. 10, issue 7, s. 2919-2934.
- [7] WITTE, F., FISCHER, J., NELLESEN J., CROSTACK H. A., KAESE V., PISCH A., BECKMANN F., WINDHAGEN H. In vitro and in vivo corrosion measurements of magnesium alloys. *Biomaterials*. 2006, vol. 27, issue 7, s. 1013-1018.
- [8] MANIVASAGAM, G., DHINASEKARAN, D., RAJAMANICKAM, A. Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention – A Review. *Recent Patents on Corrosion Science*. 2010, vol. 2, s. 40-54.
- [9] *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2004, 851 s. ISBN 01-258-2463-7.
- [10] ŠIMŮNEK, A. *Dentální implantologie*. 2. vydání. Hradec Králové: Nucleus HK, 2008, 285 s. ISBN 978-808-7009-307.
- [11] RATNER, B. D., HOFFMAN, A.S., SCHOEN, F.J., LEMONS, J. E., KAINER, K. U., WILLUMEIT, R., FEYERABEND, F. *Biomaterials Science: An Evolving, Multidisciplinary Endeavor*. Biomaterials Science. Elsevier, 2013, vol. 782, issue 9.
- [12] KOUTSKÝ, J. *Biomateriály*. 1. vydání. Plzeň: Vydavatelství Západočeské univerzity, 1997, 72 s. ISBN 80-708-2370-4.
- [13] TAN, L., YU, X., WAN, P., YANG, K. Biodegradable Materials for Bone Repairs: A Review. *Journal of Materials Science*. 2013, vol. 29, issue 6, s. 503-513.
- [14] HERMAWAN, H., DUBÉ, D., MANTOVANI, D. Development of Degradable Fe-35Mn Alloy for Biomedical Application. *Advanced Materials Research*. 2007, s. 107-112.
- [15] HERMAWAN, H., DUBÉ, D., MANTOVANI, D. Degradable metallic biomaterials: Design and development of Fe-Mn alloys for stents. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 2009, vol. 93A, issue 1, s. 1-11. ISSN 15493296.
- [16] SCHINHAMMER, M., HÄNZL, A. C., LÖFFLER, J.F., UGGOWITZER, P.J. Design strategy for biodegradable Fe-based alloys for medical applications. *Acta Biomaterialia*. 2010, vol. 6, issue 5, s. 1705-1713.

- [17] HERMAWAN, H., PURNAMA, A., DUBE, D., COUET, J., MANTOVANI, D. Fe-Mn alloys for metallic biodegradable stents: Degradation and cell viability studies. *Acta Biomaterialia*. 2010, vol. 6, issue 5, s. 1852-1860.
- [18] VOJTĚCH, D., KUBÁSEK, J., ŠERÁK, J., NOVÁK, P. Mechanical and corrosion properties of newly developed biodegradable Zn-based alloys for bone fixation. *Acta Biomaterialia*. 2011, vol. 7, issue 9, s. 3515-3522.
- [19] HENDERSON, S. E., VERDELIS, K., MAITI, S., PAL, S., CHUNG, W. L. CHOU, D. T., KUMTA, P.N., ALMARZA, A.J. Magnesium alloys as a biomaterial for degradable craniofacial screws: Degradation and cell viability studies. *Acta Biomaterialia*. 2014, vol. 10, issue 5, s. 2323-2332.
- [20] HADZIMA, B. Horčík a jeho zliatiny (přednáška). Žilina: Katedra materiálového inžinierstva, Strojnícka fakulta Žilinskej univerzity, 2012.
- [21] AVEDESIAN, M., H. BAKER, H. Magnesium and Magnesium Alloys. Ohio: ASM International, 1999, 314 s. ISBN 0871706571.
- [22] STAIGER, M. P., PIETAK, A. M., HUADMAI, J., DIAS, G. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. *Biomaterials*. 2006, vol. 27, issue 9, s. 1728-1734.
- [23] NIINOMI, M., NAKAI, M. Titanium-Based Biomaterials for Preventing Stress Shielding between Implant Devices and Bone: A review. *International Journal of Biomaterials*. 2011, vol. 2011, issue 9, s. 1-10.
- [24] RIDZWAN, M.I.Z., SOLEHUDDIN, S., HASSAN, A. Y., SHOKRI, A.A., MOHAMAD M.N. Problem of stress shielding and improvement to the hip implant designs: A Review. *Journal of Medical Sciences(Faisalabad)*. 2007-3-1, vol. 7, issue 3, s. 460-467.
- [25] POURBAIX, M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974. 644 s. ISBN 09-1556-798-9.
- [26] GU, X. N., ZHENG, Y.F. A review on magnesium alloys as biodegradable materials: A Review. *Frontiers of Materials Science in China*. 2010, vol. 4, issue 2, s. 111-115.
- [27] SONG, G., SONG, S., HAFERKAMP, H., SWITZER, E., MEYER-LINDENBERG, A., WIRTH, C. J., WINDHAGEN, H. A Possible biodegradable magnesium implant material: A Review. *Advanced Engineering Materials*. 2007, vol. 9, issue 4, s. 298-302.
- [28] SONG, Y., SHAN, D., CHEN, R., ZHANG, F., HAN, E. Biodegradable behaviors of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid: A Review. *Materials Science and Engineering: C*. 2009, vol. 29, issue 3, s. 1039-1045.
- [29] GUO, Y., REN, L., LIU, Ch., YUAN, Y., LIN, X., TAN, L., CHEN, S., YANG, K., MEI, X. Effect of implantation of biodegradable magnesium alloy on BMP-2 expression in bone of ovariectomized osteoporosis rats: A Review. *Materials Science and Engineering: C*. 2013, vol. 33, issue 7, s. 4470-447.
- [30] ABIDIN, Z., ROLFE, N.I.B., OWEN, H., MALISANO, J., MARTIN, D., HOFSTETTER, J., UGGOWITZER, P. J., ATRENS, A., MEI, X. The in vivo and in vitro corrosion of high-purity magnesium and magnesium alloys WZ21 and AZ91: A Review. *Corrosion Science*. 2013, vol. 75, issue 7, s. 354-366.
- [31] XU, R., YANG, X., SUEN, K. W., WU, G., LI, P., CHU, P.K. Improved corrosion resistance on biodegradable magnesium by zinc and aluminum ion implantation: A Review. *Applied Surface Science*. 2012, vol. 263, issue 20, s. 608-612.
- [32] GOPI, D., BHALAJI, P.R., RAMYA, S., KAVITHA, L. Evaluation of biodegradability of surface treated AZ91 magnesium alloy in SBF solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014, vol 23, issue 3, s. 218-227.

- [33] SACHDEVA, D. Insights into microstructure based corrosion mechanism of high pressure die cast AM50 alloy. *Corrosion Science*. 2012, vol. 60, s. 18-31.
- [34] CHAMY, R., ROSENKRATZ, F. Biodegradation – Engineering and Technology. Rijeka: InTech, 2013, 484 s. ISBN 978-953-51-1153-5.
- [35] LU, CH. L., DONG, H.Y., WANG, W., YANG, G. In Vivo and In Vitro Studies of Biodegradable WE43 Stent. *Applied Mechanics and Materials*. 2014, vol. 528.
- [36] ZHOU, W.R., ZHENG, Y.F., LEEFLANG, M.A., ZHOU, J. Mechanical property, biocorrosion and in vitro biocompatibility evaluations of Mg–Li–(Al)–(RE) alloys for future cardiovascular stent application. *Acta Biomaterialia*. 2013, vol. 9, issue 10, s. 8488-8498.
- [37] CHA, P.R., HAN, H.S., YANG, G.F., KIM, Y.CH., HONG, K.H., LEE, S.CH, JUNG, J.P., AHN, J.P., KIM, Y.Y., CHO, S.Y., BYUN, J.Y., LEE, K.S., YANG, S.J., SEOK, H.K. Biodegradability engineering of biodegradable Mg alloys: Tailoring the electrochemical properties and microstructure of constituent phases. *Scientific Reports*. 2013, vol. 3.
- [38] JANG, Y., TAN, Z., JUREY, CH., XU, Z., DONG, Z., COLLINS, B., YUN, Y., SANKAR, J. Understanding corrosion behavior of Mg–Zn–Ca alloys from subcutaneous mouse model: Effect of Zn element concentration and plasma electrolytic oxidation. *Materials Science and Engineering: C*. 2015, vol. 48, s. 28-40.
- [39] WITTE, F., KAESE, V., HAFERKAMP, H., SWITZER, E., MEYER-LINDENBERG, A., WIRTH, C. J., WINDHAGEN H. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response: A Review. *Biomaterials*. 2005, vol. 26, issue 17, s. 3557-3563.
- [40] CABALLERO, B., ALLEN, L., PRENTICE, A. *Encyclopedia of human nutrition*. 2nd ed. Boston: Elsevier/Academic Press, 2005, 4 v. ISBN 01-215-0110-8.
- [41] ČAPEK, J., VOJTĚCH, D. Properties of porous magnesium prepared by powder metalurgy. *Materials Science and Engineering: C*. 2013, roč. 1, č. 33, s. 564-569. ISSN 0928-4931.
- [42] BAUER, S., SCHMUKI, P., VON DER MARK, K., PARK, J. Engineering biocompatible implant surfaces. *Progress in Materials Science*. 2013, vol. 58, issue 3, s. 261-326.
- [43] LEIDHEISER, H.: *ASM handbook, Vol.13A, Corrosion: Fundamentals of Corrosion Protection in Aqueous Solution*, Ohio: ASM International, 2003. s. 1135. ISBN 97808717077055.
- [44] HADZIMA, B., LIPTÁKOVÁ, T. *Základy elektrochemickej korózie kovov*. 1. vydání Žilina: Žilinská univerzita, 2008, 112 s. ISBN 9788080708764.
- [45] GHALI, E. *Corrosion Resistance of Aluminium and Magnesium Alloys-Understanding, Performance and Testing*. New Jersey: John Wiley and Sons, 2010. s. 719. ISBN 97804717157664.
- [46] SONG, G. *Corrosion of magnesium alloys*. Oxford: Woodhead, 2011. ISBN 978-161-3443-866.
- [47] QIAO, Z., SHI, Z., HORT, N., ZAINAL ABIDIN, N. I., ATRENS, A. Corrosion behaviour of a nominally high purity Mg ingot produced by permanent mould direct chill casting. *Corrosion Science*. 2012, vol. 61, issue 18, s. 185-207.
- [48] SONG, G. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys. *Corrosion Science*. 2007, vol. 49, issue 4, s. 1696-1701.

- [49] REN, Y. B., WANG, H., HUANG, J.J., ZHANG, B.Ch., YANG K. Study of biodegradation of pure magnesium. *key engineering materials*. 2007, s. 342-343.
- [50] KUWAHARA, H., AL-ABDULLAT, Y., MAZAKI, N., TSUTSUMI, S., AIZAWA, T. Platform science and technology for advanced magnesium alloys. Precipitation of Magnesium Apatite on Pure Magnesium Surface during Immersing in Hank's solution. *Materials transactions*. 2001, vol. 42, issue 7, s. 1317-1321.
- [51] ZHANG, T., TAO, Z., CHEN, J., TSUTSUMI, S., AIZAWA, T. Magnesium–air batteries: from principle to application. *Materials Horizons* . 2014, vol. 1, issue 2, s. 196-206.
- [52] ATRENS, A., LIU, M., ZAINAL ABIDIN, N. I. Corrosion mechanism applicable to biodegradable magnesium implants. *Materials Science and Engineering: B*. 2011, vol. 176, issue 20, s. 1609-1636.
- [53] YUN, Z. DONG, N. LEE, Y. LIU, D. XUE, X. GUO, J. KUHLMANN, A. DOEPKE, H. B. HALSALL, W. HEINEMAN, S. SUNDARAMURTHY, M. J. SCHULZ, Z. YIN, V. SHANOV, D. HURD, P. NAGY a W. LI. Revolutionizing biodegradable metals. *Materials Today*. 2009, vol. 12, issue. 10, s. 22-32. ISSN 1369-7021.
- [54] LIU, L. J., SCHLESINGER, M. Corrosion of magnesium and its alloys. *Corrosion Science*. 2009, vol. 51, issue 8, s. 1733-1737. ISSN 0010-938X.
- [55] SONG, G., ATRENS, A., STJOHN, D., NAIRN, J., LI, Y. The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1 N NaCl. *Corrosion Science*. 1997, vol. 39, issue 5, s. 855-875.
- [56] BENDER, S., GOELLNER, J., HEYN, A., SCHMIGALLA, S., KAINER, K. U., WILLUMEIT, R., FEYERABEND. F. A new theory for the negative difference effect in magnesium corrosion. *Materials and Corrosion*. 2011, vol. 12, 5-6 s.
- [57] BARTONÍČEK, R. Koroze a protikorozi ochrana kovů. 1. vyd. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd Academia, 1966, 720 s. DT 21.037.66.
- [58] ZENG, R., ZHANG, J., HUANG, W., DIETZEL, W., KAINER, K. U., BLAWERT, C., KE, W. Review of studies on corrosion of magnesium alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2006, vol. 16, s. 763-77.
- [59] POINERN, E. J., BRUNDAVANAM, G.S., FAWCETT, D., SRINIVASAN, P.B., SONG, G.L. Biomedical magnesium alloys: A Review of material properties, surface modifications and potential as a biodegradable orthopaedic implant. *American Journal of Biomedical Engineering*. Elsevier, 2012-12-7, vol. 2, issue 6, s. 218-240.
- [60] ATRENS, A., DIETZEL, W., BALA SRINIVASAN, P., WINZER, N., KANNAN, M. B. Stress corrosion cracking (SCC) of magnesium alloys. *Stress Corrosion Cracking*. Elsevier, 2011, s. 341.
- [61] VOJTĚCH, D., KNOTEK, V., ČAPEK, J., KUBÁSEK, J. Hořčík – kov pro medicínu i pro skladování vodíku. *Chemické Listy*. 2011, roč. 105, č. 9, s. 678-683. ISSN 0009-2770.
- [62] BASU, B., KATTI, D., KUMAR, A. *Advanced biomaterials*. New Jersey: Wiley, 2009. ISBN 978-0-470-19340-2.
- [63] DONGLU, S. *Introduction to Biomaterials*. Tsinghua: Tsinghua University Press, 2005. ISBN 981-256-627-9.
- [64] ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. Zinc. 2011 [cit. 2014-08-20]. Dostupné z: <http://www.rsc.org/periodic-table/element/30/zinc>.
- [65] MARHOLD, J. *Přehled průmyslové toxikologie: Anorganické látky*. 2. vydání Praha: Avicenum, 1980, 522 s.

- [66] POSPÍŠILOVÁ, I., VOJTĚCH, D. Zinc Alloys for Biodegradable Medical Implants. Materials Science Forum. 2014, vol. 782, issue 9, s. 457-460.
- [67] ČERNÝ, M. Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů. Praha: SNTL, 1984, 264 s. DT 620.193:669.018.
- [68] UNIVERSITY OF CAMBRIDGE. Examples of a Pourbaix Diagram. 2004 [cit. 2014-09-09]. Dostupné z: http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/pourbaix/pourbaix_example.php.
- [69] DILER, E., ROUVELLOU, B., RIOUAL, S., LESCOP, B., NGUYEN VIEN, G., THIERRY, D., FEYERABEND, F. Characterization of corrosion products of Zn and Zn–Mg–Al coated steel in a marine atmosphere. Corrosion Science. 2014, vol. 87, s. 111-117. ISSN 0010938x.
- [70] DE LA FUENTE, D., CASTAÑO, J.G., MORCILLO, M. Long-term atmospheric corrosion of zinc. Corrosion Science. 2007, vol. 49, issue 3, s. 1420-1436.
- [71] KREISLOVÁ, K. Metodika stanovení životnosti zinkových povlaků v atmosférickém prostředí. Povrchová úprava. 2011, vol. 7, ISSN 1801-707x.
- [72] ZIMMERMANN, E., GLUDOVATZ, A. B., SCHAIBLE, E., BUSSE, B., RITCHIE, R.O., THIERRY, D., FEYERABEND, F. Fracture resistance of human cortical bone across multiple length-scales at physiological strain rates: An Evolving, Multidisciplinary Endeavor. Biomaterials. Elsevier, 2014, vol. 35, issue 21, s. 5472-5481.
- [73] SADAT-SHOJAI, M., KHORASANI, M. T., DINPANAH-KHOSHDARGI, E., JAMSHIDI, A. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. Acta Biomaterialia. 2013, vol. 9, issue 8, s. 7591-7621.
- [74] MURUGAN, R., RAMAKRISHNA, S., SCHAIBLE, E., BUSSE, B., RITCHIE, R. O., THIERRY, D., FEYERABEND, F. Development of nanocomposites for bone grafting: An Evolving, Multidisciplinary Endeavor. Composites Science and Technology. Elsevier, 2005, vol. 65, issue 15-16, s. 2385-2406.
- [75] BAIMTEC MATERIAL. Product – Hydroxyapatite Coated Hip Joint Prostheses [online]. 2013 [cit. 2014-09-12]. Dostupné z: http://www.baimtec.com/en/pro_show.aspx?pid=114&cateid=90.
- [76] TANIGUCHI, Y., TAMAKI T., OURA, H., HASHIZUME, H., MINAMIDE, A. Sintered bone implantation for the treatment of benign bone tumours in the hand. The Journal of Hand Surgery. 1999, vol. 24, issue 1, s. 109-112.
- [77] STANIĆ, V., JANAČKOVIĆ, D., DIMITRIJEVIĆ, S., TANASKOVIĆ, S. B., MITRIĆ, M., PAVLOVIĆ, M.S., KRSTIĆ, A., JOVANOVIĆ, D., RAIČEVIĆ, S. Synthesis of antimicrobial monophase silver-doped hydroxyapatite nanopowders for bone tissue engineering. Applied Surface Science. 2011, vol. 257, issue 9, s. 4510-4518.
- [78] SHAHOON, H., HAMED, R., YADEGARI, Z., HOSSEINY, V. M., GOLGOUNNIA, P., AMIRI, S. The Comparison of Silver and Hydroxyapatite Nanoparticles Biocompatibility on L929 Fibroblast Cells. Journal of Nanomedicine & Nanotechnology 2013, vol. 4, issue 4. s. 1-4.
- [79] ZHOU, H., LEE, J. Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering: An In vitro Study. Acta Biomaterialia. 2011, vol. 7, issue 7, s. 2769-2781.
- [80] CENGİZ, B., GOKCE, Y., YILDIZ, N., AKTAS, Z., CALIMLI, A. Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanoparticles. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2008, vol. 322, issue 1-3, s. 29-33.
- [81] PARK, J. Bioceramics: Properties, Characterizations, and Applications. Iowa City (USA): Springer, 2008. ISBN 978-0-387-09544-8.

- [82] KALITA, S. J., BHATT, H. A., YONGQI, F., MURANO, D. Nanocrystalline hydroxyapatite doped with magnesium and zinc: Synthesis and characterization. *Materials Science and Engineering: C*. 2007, vol. 27, issue 4, s. 837-848.
- [83] JOKIĆ, B., MITRIĆ, M., RADMILOVIĆ, V., DRMANIĆ, S., PETROVIĆ, R., JANAČKOVIĆ, D. Synthesis and characterization of monetite and hydroxyapatite whiskers obtained by a hydrothermal method. *Ceramics International*. 2011, vol. 37, issue 1, s. 167-173.
- [84] PRAMANIK, S., AGARWAL, A. K., RAI, K. N., GARG, A. Development of high strength hydroxyapatite by solid-state-sintering process. *Ceramics International*. 2007, vol. 33, issue 3, s. 419-426.
- [85] LIU, D. M., TROCZYNSKI, T., TSENG, W. J. Water-based sol-gel synthesis of hydroxyapatite: process development. *Biomaterials*. 2001, vol. 22, issue 13, s. 1721-1730.
- [86] PADMANABHAN, S. K., BALAKRISHNAN, A., CHU, M.CH., LEE, Y.J., KIM, T.N., CHO, S.J. Sol-gel synthesis and characterization of hydroxyapatite nanorods: process development. *Particuology*. 2009, vol. 7, issue 6, s. 466-470.
- [87] ZHAN, J., TSENG, Y. H., CHAN, J.C., MOU, J.C. Biomimetic formation of hydroxyapatite nanorods by a single-crystal-to-single-crystal transformation. *Advanced Functional Materials*. 2005, vol. 15, issue 12, s. 2005-201.
- [88] BOSCO, R., VAN DEN BEUCKEN, J., LEEUWENBURGH, S., JANSEN, J. Surface engineering for bone implants: A trend from passive to active surfaces. *Coatings*. 2012, vol. 2, issue 4, s. 95-119.
- [89] HASAN, M. F., WANG, J., BERNDT, CH. Evaluation of the mechanical properties of plasma sprayed hydroxyapatite coatings. *Applied Surface Science*. 2014, vol. 303.
- [90] BOLELLI, G., BELLUCCI, D., CANNILLO, V., Suspension thermal spraying of hydroxyapatite: Microstructure and in vitro behaviour. *Materials Science and Engineering: C*. 2014, 34, 287-303. ISSN 09284931.
- [91] MITTAL, M., NATH, S. K., PRAKASH, S. Characterization of plasma sprayed hydroxyapatite coatings on AISI 316L SS and titanium substrate and their corrosion behavior in simulated body fluid. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*. 2011, vol. 10, issue 11.
- [92] GLEDHILL, H. C., TURNER, I. G., DOYLE, C. In vitro fatigue behaviour of vacuum plasma and detonation gun sprayed hydroxyapatite coatings. *Biomaterials*. 2001, vol. 22, s. 1233-1240.
- [93] KOBAYASHI, A., KURODA, T., KIMURA, H., INOUE, A. Effect of spraying condition on property of Zr-based metallic glass coating by gas tunnel type plasma spraying. *Materials Science and Engineering: B*. 2010, vol. 173, 1-3, s. 122-125.
- [94] MITTAL, M., NATH, S. K., PRAKASH, S. Improvement in mechanical properties of plasma sprayed hydroxyapatite coatings by Al₂O₃ reinforcement. *Materials Science and Engineering: C*. 2013, vol. 33, issue 5, s. 2838-2845.
- [95] DYSHLOVENKO, S., PATEYRON, B., PAWLOWSKI, L., MURANO, D. Numerical simulation of hydroxyapatite powder behaviour in plasma jet. *Surface and Coatings Technology*. 2004, vol. 179, issue 1, s. 110-117.
- [96] ALI, M. Y., HUNG, W., YONGQI, F., MURANO, D. A review of focused ion beam sputtering. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*. 2010, vol. 11, issue 1, s. 823-834.

- [97] NIJHUIS, A. W. G., LEEUWENBURGH, S.C.G., JANSEN, J. A. Wet-Chemical Deposition of Functional Coatings for Bone Implantology. *Macromolecular Bioscience*. 2010, vol. 10, issue 11, s. 1316-1329.
- [98] BESRA, L., LIU, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD): Synthesis and characterization. *Progress in Materials Science*. 2007, vol. 52, issue 1, s. 1-61.
- [99] LEEUWENBURGH, S., J. WOLKE, J. SCHOONMAN a J. JANSEN. Electrostatic spray deposition (ESD) of calcium phosphate coatings: Synthesis and characterization. *Journal of Biomedical Materials Research*. 2003, vol. 66A, issue 2, s. 330-334.
- [100] Implants for surgery hydroxyapatite. Part 1: Ceramic hydroxyapatite. BS ISO 13779-1:2000, International Organisation for Standards, 2000.
- [101] Standard Specification for Composition of Ceramic Hydroxyapatite for Surgical Implants. ASTM F1185-03, ASTM International, 2003.
- [102] LEGEROS, R. Z., DACULSI, G., LEGEROS, J. P., JANSEN, J. Bioactive Bioceramics: Synthesis and characterization. *Musculoskeletal Tissue Regeneration*. 2008, vol. 66, issue 2, s. 153.
- [103] HEIMANN, R. B. Thermal spraying of biomaterials. *Surface and Coatings Technology*. 2006 vol. 201, s. 2012-2019.
- [104] SUN, L., BERNDT, CH. C., GROSS, K.A., KUCUK, A. Material fundamentals and clinical performance of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings: A review. *Journal of Biomedical Materials Research*. 2001, vol. 58, issue 5, s. 570-592.
- [105] Implants for Surgery Hydroxyapatite. Part 2: Coatings of Hydroxyapatite. International Organisation for Standards, BS ISO 13779-2:2000, 2000.
- [106] LINDTNER, R., CASTELLANI, A. CH., TANGL, S., ZANONI, G., HAUSBRANDT, P., TSCHEGG, E.K., STANZL-TSCHEGG, S.E.. Comparative biomechanical and radiological characterization of osseointegration of a biodegradable magnesium alloy pin and a copolymeric control for osteosynthesis. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2013, vol. 28, issue 1, s. 232-243.
- [107] GURAPPA, I., FISCHER, J., NELLESEN, J., CROSTACK, H. A., KAESE, V., PISCH, A., BECKMANN, F., WINDHAGEN, H. Characterization of different materials for corrosion resistance under simulated body fluid conditions. *Materials Characterization*. 2002, vol. 49, issue 1, s. 73-79.
- [108] ČSN ISO 11845. Koroze kovů a slitin – Všeobecné zásady pro korozní zkoušky. Praha: ÚNMZ, 1997.
- [109] CHA, P. R., HAN, H.S., YANG, G.F., KIM, Y.CH., HONG, K.H., LEE, S.CH., JUNG, J.Y., AHN, J.P., KIM, Y.Y., CHO, S.Y., BYUN, J.Y., LEE, K.S., YANG, S.J., SEOK, H.K. Biodegradability engineering of biodegradable Mg alloys: Tailoring the electrochemical properties and microstructure of constituent phases. *Scientific Reports*. 2013, vol. 3, issue 3, s. 1421-1428.
- [110] HELEBRANT, A., JONÁŠOVÁ, L., ŠANDA, L. The influence of simulated body fluid composition on carbonated hydroxyapatite formation. *Ceramics-Silikáty*. 2002, vol. 46, issue 1, s. 9-14. ISSN 0862-5468.
- [111] KOKUBO, T., TAKADAMA, H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity. *Biomaterials*. 2006, vol. 27, issue. 15, s. 2907-2915. ISSN 0142-9612.
- [112] HONG, Ch., TU, J., LIU, D., LI, R., GU, CH. The electrochemical and mechanical properties of Ti incorporated amorphous carbon films in Hanks' solution. *Applied Surface Science*. 2010, vol. 256, issue 16. s. 4859–4866.

- [113] QUEIROZ, G., SILVA, L., FERREIRA, J., GOMES, J., SATHLER, L. Electrochemical behavior and pH stability of artificial salivas for corrosion tests. *Dental Materials*. 2007, vol. 21, issue. 3, s. 209-15. ISSN 1806-8324.
- [114] PRINCETON APPLIED RESEARCH. *Electrochemistry and Corrosion: Overview and Techniques*. 2010 [cit. 2014-09-10]. Dostupné z: file:///C:/Users/Ivana/Downloads/Application_Note_CORR-4.pdf.
- [115] ORAZEM, M. E., Tribollet. B., *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Wiley, 2008. ISBN 976-0-470-04140-6.
- [116] ČSN EN ISO 6892-1. *Kovové materiály – Zkoušení tahem – Část 1: Zkušební metoda za pokojové teploty*. Praha: ÚNMZ, 2010.
- [117] CATTINI, A., BELLUCCI, D., SOLA, A., PAWŁOWSKI, L., CANNILLO, V. Suspension plasma spraying of optimised functionally graded coatings of bioactive glass/hydroxyapatite. *Surface and Coatings Technology*. 2013, vol. 236, s. 118-126.
- [118] GUO, G., SUN, Y., WANG, Z., GUO, H. Preparation of hydroxyapatite nanoparticles by reverse microemulsion. *Ceramics International*. 2005, vol. 31, issue 6, s. 869-872.
- [119] ČSN 03 8137. *Ochrana proti korozi. Kovy, slitiny a kovové povlaky. Metalografické vyhodnocování korozního napadení*. Praha: ÚNMZ, 1989.
- [120] ČSN ISO 8407. *Koroze kovů a slitin – Odstraňování korozních zplodin ze vzorků podrobených korozním zkouškám*. Praha: ÚNMZ, 1995.
- [121] PAREDES, R.S.C., AMICO, S.C., D'OLIVEIRA, A.S.C.M.. The effect of roughness and pre-heating of the substrate on the morphology of aluminium coatings deposited by thermal spraying. *Surface and Coatings Technology*. 2006, vol. 200, issue 9, s. 3049-3055.
- [122] LIU, Y., LIU, D., YOU, Ch., CHEN, M. Effects of grain size on the corrosion resistance of pure magnesium by cooling rate-controlled solidification. *Frontiers of Materials Science*. 2015, vol. 9, issue 3, s. 247-253.
- [123] AUNG, N. N., ZHOU, W. Effect of grain size and twins on corrosion behaviour of AZ31B magnesium alloy. *Corrosion Science*. 2010, vol. 52, issue 2, s. 589-594.
- [124] SONG, G.L. The Effect of Texture on the Corrosion Behavior of AZ31 Mg Alloy. *JOM*. 2012, vol. 64, issue 6, s. 671-679.
- [125] HAMU, G. B., ELIEZER, D., WAGNER, L. The relation between severe plastic deformation microstructure and corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009, vol. 468, issue 1-2, s. 222-229.
- [126] WANG, H., ESTRIN, Y., FU, H., SONG, G., ZÚBEROVÁ, Z. The Effect of Pre-Processing and Grain Structure on the Bio-Corrosion and Fatigue Resistance of Magnesium Alloy AZ31. *Advanced Engineering Materials*. 2007, vol. 9, issue 11, s. 967-972.
- [127] PAWŁOWSKI, L., TAI, P.T., BACH, F.W., HAFERKAMP, H., WITTE, F., WINDHAGEN, H. Suspension and solution thermal spray coatings. *Surface and Coatings Technology*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag, 2009, vol. 203, issue 19, s. 2807-2829.
- [128] JAWORSKI, R., PIERLOT, Ch., PAWŁOWSKI, L., BIGAN, M., MARTEL, M., WINDHAGEN, H. Design of the synthesis of fine HA powder for suspension plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag, 2009, vol. 203, issue 15, s. 2092-2097.

- [129] JAWORSKI, R., PIERLOT, Ch., PAWLOWSKI, L., BIGAN, M., QUIVRIN, M. Synthesis and Preliminary Tests of Suspension Plasma Spraying of Fine Hydroxyapatite Powder. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2008, vol. 17, issue 5-6, s 679-684.
- [130] QUEK, C.H., KHOR, K.A., CHEANG, P. Influence of processing parameters in the plasma spraying of hydroxyapatite/Ti-6Al-4V composite coatings. *Journal of Materials Processing Technology*. 1999, vol. 89-90, s. 550-555.
- [131] HEIMANN, R. B. Thermal spraying of biomaterials. *Surface and Coatings Technology*. 2006, vol. 201, issue 5, s. 2012-2019.
- [132] SONG, G., ATRENS, A. Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys. *Advanced Engineering Materials*. 1999, vol. 1, issue 3, s. 11-33.
- [133] KAESEL, V., TAI, P.T., BACH, F. W., HAFERKAMP, H., WITTE, F., WINDHAGEN, H. Approach to Control the Corrosion of Magnesium by Alloying. *Magnesium*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag, 2003, s. 534, ISBN 9783527603565.
- [134] XIAO, X., YU, H., ZHU, Q., LI, G., QU, Y., GU, R. In Vivo Corrosion Resistance of Ca-P Coating on AZ60 Magnesium Alloy. *Journal of Bionic Engineering*. 2013, vol. 10, issue 2, s. 156-161.
- [135] WITTE, F., FEYERABEND F., MAIER, P., FISCHER, J., STÖRMER, M., BLAWERT, C., DIETZEL, W., HORT, N. Biodegradable magnesium–hydroxyapatite metal matrix composites. *Biomaterials*, 2007, vol. 28, issue 13, s. 2163-2174.
- [136] SANCHEZ, A. H. M., LUTHRINGER, B. J. C., FEYERABEND, F., WILLUMEIT, R. Mg and Mg alloys: How comparable are in vitro and in vivo corrosion rates? A review. *Acta Biomaterialia*. 2015, vol. 13, issue 2, s. 16-31.
- [137] YUEN, C.K. a W.Y. IP. Theoretical risk assessment of magnesium alloys as degradable biomedical implants. *Acta Biomaterialia*. 2010, vol. 6, issue 5, s. 1808-1812.
- [138] LIU, D., SAVINO, K., YATES, M. Z. Coating of hydroxyapatite films on metal substrates by seeded hydrothermal deposition. *Surface and Coatings Technology*. 2011, vol. 205, issue 16, s. 3975-3986.
- [139] BAUER, T., Hydroxyapatite: Coating controversies. *Orthopedics*, 1995, vol. 18, issue 9, s. 885-888.
- [140] GROSS, K. A., RAY, N., M. RØKKUM, M. The contribution of coating microstructure to degradation and particle release in hydroxyapatite coated prostheses. *Journal of Biomedical Materials Research*. 2002, vol. 63, issue 2, s. 106-114.
- [141] WANG, Y., WEI, M., GAO, J., HU, J., ZHANG, Y. Corrosion process of pure magnesium in simulated body fluid. *Materials Letters*. 2008, vol. 62, issue 14, s. 2181-2184.
- [142] XIN, Y., HU, T., CHU, P.K. In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: A review. *Acta Biomaterialia*. 2011, vol. 7, issue 4, s. 1452-1459.
- [143] LI, Z., SONG, G. L., SONG, S. Effect of bicarbonate on biodegradation behaviour of pure magnesium in a simulated body fluid. *Electrochimica Acta*. 2014, vol. 115, s.56-65.
- [144] PAWŁOWSKI, L. The science and engineering of thermal spray coatings. 2nd ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2008, s. 626, ISBN 978-047-1490-494.
- [145] SONG, G. L., XU., Z. Q., The surface, microstructure and corrosion of magnesium alloy AZ31 sheet. *Electrochimica Acta*. 2010, vol. 55, issue 13, s. 4148-4161.

- [146] HIROMOTO, S., YAMAMOTO, A. High corrosion resistance of magnesium coated with hydroxyapatite directly synthesized in an aqueous solution. *Electrochimica Acta*. 2009, vol. 54, issue 27, s. 7085-7093.
- [147] DILER, E., RIOUAL, S., LESCOP, B., THIERRY, D., ROUVELLOU, B. Chemistry of corrosion products of Zn and MgZn pure phases under atmospheric conditions. *Corrosion Science*. 2012, vol. 65, s. 178-186.
- [148] JONSSON, S. Corrosion of zinc in the automotive environment: Corrosion of zinc in a road environment: relation between corrosion rate, corrosion products and exposure site. *Swerea KIMAB*. 2012, vol. 105, s. 1-55.
- [149] THOMAS, S., BIRBILIS, N., VENKATRAMAN, M. S., COLE, I. S. Corrosion of Zinc as a Function of pH. *CORROSION*, 2012, vol. 68, issue 1, s. 015009-1-015009-9.
- [150] LI, H. F., XIE, X. H., ZHENG, Y. F. Development of biodegradable Zn-1X binary alloys with nutrient alloying elements Mg, Ca and Sr. *Scientific Reports*. 2015, vol. 5, s. 107-19.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

| | |
|----------------------|---|
| APS | plazmový nástřik za atmosférického tlaku |
| ATP | Adenosintrifosfát |
| BKM | biodegradabilní kovové materiály |
| Ca(OEt) ₂ | etoxid vápenatý |
| Ca/P | molární poměr vápníku a fosforu |
| ECAP | bezkontrakční protlačování |
| EIS | elektrochemická impedanční spektroskopie |
| ESP | depozice elektrosprejem |
| HA | hydroxyapatit |
| HR | Hankův roztok |
| IBAD | depozice pomocí iontového svazku |
| ICP-MS | hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem |
| LPPS | plazmový nástřik za nízkého tlaku |
| NDE | negative diffrence effect |
| PLD | pulsní laserová depozice |
| PO(OEt) | trietyl fosfát |
| RF | vysokofrekvenční magnetronové naprašování |
| RR | Ringerův roztok |
| SBF | simulované tělní tekutiny |
| SEM | rastrovací elektronový mikroskop |
| SE | sekundárně odražené elektrony |
| BSE | zpětně odražené elektrony |
| SR | salivační roztoky |
| VPS | plazmový nástřik ve vakuu |

9 SEZNAM PUBLIKACÍ AUTORA

Články v časopisech s IF

- **ROČŇÁKOVÁ, I.**, MONTUFAR JIMENEZ, E., HORYNOVÁ, M., ZIKMUND, T., NOVOTNÝ, K., KLAURKOVÁ, L., ČELKO, L., SONG, G-L, KAISER, J. Assessment of localized corrosion under simulated physiological conditions of magnesium samples with heterogeneous microstructure: value of X-ray computed micro- tomography platform. *CORROSION SCIENCE*, 2016, roč. 104, č. 3, s. 187-196. ISSN: 0010-938X.
- POŘÍZKA, P., **ROČŇÁKOVÁ, I.**, KLUS, J., PROCHÁZKA, D., SLÁDKOVÁ, L., ŠPERKA, P., SPOTZ, Z., ČELKO, L., NOVOTNÝ, K., KAISER, J. Estimating the grade of Mg corrosion using Laser-induced Breakdown Spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, roč. 2015, č. 7, s. 2099-2106. ISSN: 0267-9477.

Články a abstrakty ve sbornících

- ČELKO, L., JECH, D., DVOŘÁK, K., **ROČŇÁKOVÁ, I.**, MONTUFAR JIMENEZ, E., SLÁMEČKA, K., KLAURKOVÁ, L. *Powder Processing and Thermal Spraying of Barium-Magnesium-Aluminium-Silicate Enviromental Barrier Coatings*. Metallography ' 16. Košice: Faculty of Metallurgy Technical University of Košice, 2016. s. 136-136. ISBN: 978-80-553-2547-7.
- **ROČŇÁKOVÁ, I.**, DOLEŽALOVÁ WEISSMANNOVÁ, H., HORYNOVÁ, M., DOLEŽAL, P., PODRÁBSKÝ, T. *Bio-corrosion of Magnesium Alloys in Different Simulated Body Fluids for Biomedical Application*. Multi Scale Design of Advanced Materials. 2015. s. 48-53 ISBN: 978-80-214-5146-9.
- CASAS LUNA, M, **ROČŇÁKOVÁ, I.**, HORYNOVÁ, M., ZIKMUND, T., NOVOTNY, K., CELKO, L., KLAURKOVA, L., KAISER, J., MONTUFAR JIMERAZ, E. *Corrosion Test of Magnesium in Simulated Physiological Conditions: Imaging analysis using X-ray Computed Micro-Tomography Platform*, Creating life in 3D "Frontiers in material and life sciences", Brno, 2015, s. 61.
- HORYNOVÁ, M., **MODRÁČKOVÁ, I.**, DOLEŽAL, P., GEJDOŠ, P., ZAPLETAL, J. *Influence of Corrosion Damage on Fatigue Behaviour of AZ31 Magnesium Alloys*. Magnesium Workshop Madrid 2013. s. 25-25.